

**FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-
PIRÓLISE**

JOSEMAR DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO – 2005**

FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE

JOSEMAR DE SOUZA

"Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais" .

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

OUTUBRO – 2005

FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

JOSEMAR DE SOUZA

"Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovado em 04 de outubro de 2005

Comissão examinadora:

Prof^a. Rosana Zacarias Domingues (PhD, Química) – UFMG

Prof. Delson Ubiratan da Silva Schramm (PhD, Física) – UENF

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (PhD, Ciências Técnicas) – UENF

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc., Engenharia de Materiais) – UENF (Orientador)

Dedico este trabalho aos meus pais José Antônio de Souza (em memória) e Maria de Lourdes Souza e a minha namorada Jaqueline A. B. Andreose em reconhecimento a seus incentivos, motivações e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por toda a sabedoria, saúde e oportunidades concedidas para chegar ao fim desta caminhada;

Em toda caminhada sempre existe alguém que nos oferece algo a mais que todos podem dar. Desta maneira, agradeço a meus pais e irmão por todo incentivo, ajuda, carinho e amor;

Quando estamos nos dedicando a algo que tanto almejamos sempre nos ausentamos das pessoas mais próximas e que tanto amamos. Desta forma, agradeço a todo amor, compreensão e carinho recebidos de minha namorada Jaqueline Andreose;

Agradeço em especial ao professor Romeu Abrahão Pereira pelo incentivo e oportunidade concedida. Sem seu incentivo e esclarecimento este trabalho não teria se quer se iniciado.

Quando penso nos difíceis estágios pelos quais passei durante este trabalho, não posso deixar de agradecer as pessoas que foram importantes durante este período:

Agradeço ao meu professor e orientador, Herval Ramos Paes Junior, pelo incentivo e confiança depositada durante todo o trabalho. Gostaria de agradecer-lo também pelo apoio, pelos ensinamentos e compreensão, que foram extremamente importantes para minha formação e conclusão deste trabalho. Pelo extraordinário ser humano e competente professor;

É também um prazer agradecer o apoio que recebi durante todo este período por todos meus colegas e amigos do laboratório de filmes finos. Muito obrigado, Cláudio André, Cezar Manzini, Alzimar Gomes, Victor Barbosa, Selma Venâncio, Cátia Viana e Sarah Rabelo;

Agradeço aos meus amigos, Luciano José e Bruno Carlos, por todo companheirismo amizade e momentos que compartilhamos durante nossa convivência. Espero que esses alegres momentos fiquem guardados para sempre;

Não posso deixar de agradecer aos colegas que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Aos colegas, Anderson Barbosa, João Paulo, Sidnei Souza, Djalma Sousa, Marcílio Nunes, Rosenberg, Rodolfo, Elaine Pereira, Karine Godinho, Amanda Cammerine e Érica Marques, com quem compartilhei alegrias, problemas e dúvidas;

Ao pessoal do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ, que contribuíram com as análises de raios-X num momento decisivo para a conclusão do trabalho;

Aos professores que contribuíram com minha formação. Em especial ao professor Ângelus Giuseppe por ter contribuído com todas as análises de microscopia, mostrando-se sempre atencioso e disponível quando sua ajuda foi solicitada.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master degree in Materials Science and Engineering.

THIN FILMS OF CERIUM DIOXIDE DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS

Josemar de Souza

October 4th, 2005

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

In this work thin films of CeO₂ were deposited by Spray-pyrolysis, being investigated their structural, morphologic, electric and optical properties, as well as, the dependence of such properties with deposition parameters as substrate temperature and precursory solution concentration.

The films presented optical transmittance that reached up to 90% when deposited at 500°C and optical gap of approximately 3,5 eV.

With regard to the morphological characterization accomplished by SEM (Scanning Electronic Microscope), the films presented continuous and dense aspect for top and cross section, respectively. This result represents a progress for deposited films using cerium chloride as precursory material. The films can present cracks, whose observation depends on temperature and deposition time. Films deposited in the temperatures of 400, 450 and 500°C, for deposition times up to 10 minutes, they came free from cracks. The thickness value of the film deposited at 500°C for 10 minutes was 330 nm.

All the films came polycrystalline, with preferential orientation altered of (111) for (200) with the increase of the deposition temperature.

The activation energy of the process of electric transport found for CeO₂ films of was of 0,67 eV ± 0,03 being this value related with the diffusion of oxygen vacancies.

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

FILMES FINOS DE ÓXIDO DE CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

Josemar de Souza

04 de outubro de 2005

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Neste trabalho foram depositados filmes finos de CeO_2 por Spray-pirólise, sendo investigadas as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes, assim como, a dependência de tais propriedades com a temperatura de substrato e concentração da solução precursora.

Os filmes depositados apresentaram valores de transmitância que atingiram até 90% quando depositados a 500°C , apresentando um “gap” ótico de aproximadamente 3,5 eV.

Com respeito à caracterização morfológica, realizada por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), os filmes apresentaram aspecto contínuo e denso, para análises de topo e secção transversal, respectivamente. Este resultado representa um avanço para filmes depositados tendo o cloreto de cério como material precursor. Os filmes podem apresentar trincas, cuja observação depende da temperatura e do tempo de deposição. Filmes depositados nas temperaturas de 400, 450 e 500°C , para tempos de deposição de até 10 minutos apresentaram-se livres de trincas. O valor da espessura para filmes depositados a 500°C durante 10 minutos foi de 330nm.

Todos os filmes apresentaram-se policristalinos, tendo sua orientação preferencial alterada de (111) para (200) com o aumento da temperatura de deposição.

O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica encontrado para os filmes de CeO_2 foi de $0,67 \text{ eV} \pm 0,03$ sendo este valor relacionado com a difusão de vacâncias de oxigênio.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	X
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – O óxido de cério	4
2.2 – Aplicações do CeO ₂	5
2.3 – Propriedades dos filmes de CeO ₂ e suas dependências com os parâmetros de deposição para a técnica Spray-pirólise	7
2.3.1 – Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de CeO ₂	7
2.3.2 – Propriedades óticas dos filmes de CeO ₂	17
2.3.3 – Propriedades e'létricas	21
2.4 – Técnicas de deposição de filmes finos	24
2.4.1 – Pulverização Catódica (Sputtering)	24
2.4.2 – Evaporação	26
2.4.3 – Sol-Gel	27

2.4.4 – Deposição Química por Vapor (CVD)	28
2.4.5 – Spray-pirólise	29
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	31
3.1 – Metodologia	31
3.1.1 – Preparação e limpeza dos substratos	32
3.1.2 – Preparação da solução precursora	32
3.1.3 – Deposição dos filmes	32
3.2 – Caracterização dos filmes	35
3.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica	35
3.2.2 – Tratamento térmico	35
3.2.3 – Caracterização ótica	35
3.2.4 – Caracterização elétrica	40
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 – Introdução	41
4.2 – Influência da temperatura e do tempo de deposição na transmitância dos filmes finos de CeO ₂	41
4.3 – Cálculo do “gap” ótico	45
4.4 – Propriedades elétricas dos filmes de CeO ₂	48

4.5 – Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de CeO ₂	51
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	63
5.1 – Conclusões	63
5.2 – Sugestões para continuação desse trabalho:	64
ANEXO I	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do óxido de cério, adaptada.	04
Figura 2.2 – Difractogramas de raios-X de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise e preparados a partir de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em : (a) 350°C ; (b) 400°C e (c) 500°C . A concentração da solução e o fluxo da solução foram de 0,07 M e 5 mL/min, respectivamente.	08
Figura 2.3 – Difractogramas de raios-X de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise. Os filmes foram preparados em temperatura de substrato de 500°C e fluxo de solução de 5mL/min com diferentes concentrações na solução: (a) 0,03 M; (b) 0,05 M e (c) 0,07 M.	09
Figura 2.4 – Difractogramas de filmes finos de WO_3 depositados em $T_s = 300^\circ\text{C}$ em diferentes fluxos de solução (R): $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ (1); $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ (2); e $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ (3). Esses filmes foram recozidos em 500°C por 1h.	10
Figura 2.5 – Espessura do filme versus volume da solução precursora. Foram mantidos constantes: a temperatura de substrato, a pressão do gás de arraste e a distância entre o bico atomizador e o substrato cujos valores foram, respectivamente, $T_s = 440^\circ\text{C}$, $P_s = 2 \text{ atm}$, $d = 20\text{cm}$. A curva (1) é de soluções preparadas na hora de depositar e (2) para soluções envelhecidas ($t_e = 24\text{h}$).	10
Figura 2.6 – Influência do tempo de envelhecimento da solução precursora na espessura de filmes de SnO_2 ($V_s = 2 \text{ mL}$, $T_s = 440^\circ\text{C}$).	11
Figura 2.7 – Influência da pressão do gás de arraste na espessura (1) e no tamanho dos cristalitos (2 e 3) dos filmes de SnO_2 .	12
Figura 2.8 – Influência da distância entre o atomizador e o substrato na espessura e no tamanho dos cristalitos dos filmes de SnO_2 .	12

- Figura 2.9 – Difratoograma de raios-X do filme de CeO_2 depositado por Spray-pirólise a 300°C (com uma concentração de 0,05 M) sobre substrato de vidro. 13
- Figura 2.10 – Difratoograma de raios-X de filme fino de CeO_2 depositado por evaporação por “flash”. 14
- Figura 2.11 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura de filmes finos de CeO_2 depositados em substrato de vidro por Spray-pirólise usando dois tipos de solução precursora: (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (b) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 14
- Figura 2.12 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura de filmes finos de CeO_2 , obtidos por Spray-pirólise usando diferentes condições de processamento, foram variados: temperatura de substrato (T_{sub}) e temperatura de tratamento térmico, mantendo-se constante o tempo de tratamento térmico, cujos valores foram, respectivamente, 300°C , 350°C e 30 min para a amostra A; 400°C , 500°C e 30 min para a amostra B; 450°C , 500°C , 30 min para a amostra C. 15
- Figura 2.13 – (a) Imagem de NC-AFM ($5,7 \text{ nm} \times 5,7 \text{ nm}$) da superfície do $\text{CeO}_2(111)$ levemente reduzido, com múltiplos defeitos, tais como, defeitos em linha e defeitos triangulares. (b) Imagem NC-AFM de alta resolução ($4,5 \text{ nm} \times 2,0 \text{ nm}$) incluindo um defeito pontual e um defeito em linha observado na mesma superfície de (a). 16
- Figura 2.14 – Imagem NC-AFM da superfície do $\text{CeO}_2(111)$ ($5,3 \text{ nm} \times 5,3 \text{ nm}$) próximo de sua estequiometria. O círculo destaca uma saliência triangular com maior brilho. 17
- Figura 2.15 – Diagrama esquemático dos fenômenos que ocorrem após a incidência de uma radiação em um filme fino, onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme fino e substrato. 18

Figura 2.16 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda (λ) para filmes finos de CeO_2 preparados nas temperaturas de substrato de (a) 500°C ; (b) 400°C ; (c) 350°C e com fluxo de solução de 5 mL/min.	19
Figura 2.17 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “GAP” de filmes finos de CeO_2 preparados por Spray-pirólise: (a) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.	24
Figura 2.18 – Curvas de transmitância e refletância para filmes finos de CeO_2 depositados em diferentes temperaturas: 25°C (- - -), 140°C (---) e 250°C (—).	21
Figura 2.19 – Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering), adaptada.	25
Figura 2.20 – Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons.	26
Figura 2.21 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos por “Dip Coating” (foto 1) e Spin “Coating” (foto 2).	27
Figura 2.22 – Figura esquemática do método CVD, adaptada.	29
Figura 3.1 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes finos de CeO_2 .	31
Figura 3.2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.	33
Figura 3.3 – Diagrama de blocos representado o esquema de funcionamento do espectrofotômetro modelo SPECORD M500 VIS-UV disponível no CBB/UENF.	36

- Figura 3.4 – Espectro de transmitância de um filme fino de CeO₂ depositado por Spray-pirólise. 37
- Figura 3.5 – Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do gap ótico de um filme fino de CeO₂ depositado por Spray-pirólise. 38
- Figura 3.6 – Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ de um filme fino de CeO₂ depositado por Spray-pirólise. As extrapolações das curvas (a) e (b) mostram que para o cálculo do “gap” ótico de um determinado filme não é preciso conhecer a espessura do mesmo. 39
- Figura 4.1 – Variação do espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO₂ depositados por Spray-pirólise em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos com uma concentração de 0,025 M e um fluxo de solução de 2 mL/min. 42
- Figura 4.2 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda. Onde, a) é a transmitância do filme e b) a transmitância do substrato em relação ao ar. 43
- Figura 4.3 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO₂ depositados por Spray-pirólise. As figuras I, II, III, IV e V são para filmes depositados em temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. 44
- Figura 4.4 – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO₂ depositados por Spray-pirólise. As curvas (a), (b), (c), (d) e (e) são para filmes depositados em 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. 45
- Figura 4.5 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes finos de CeO₂. As curvas mostram a dependência do “gap” com a temperatura de deposição. 46

Figura 4.6 – Gráfico da absorvância versus comprimento de onda para filmes de CeO ₂ depositados por Spray-pirólise.	48
Figura 4.7 – Gráfico da condutância elétrica versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO ₂ depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos.	49
Figura 4.8 – Gráfico da condutância elétrica versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO ₂ depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos. Os filmes foram tratados termicamente a 500°C durante 1h.	49
Figura 4.9 – Gráfico da condutividade elétrica média versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO ₂ depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos.	50
Figura 4.10 – As micrografias de topo A), B), C), D) e E), obtidas por MEV, são de filmes finos de CeO ₂ , depositados por Spray-pirólise, durante 10 minutos, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. O aumento usado foi de duzentas vezes (200x).	53
Figura 4.11 – As micrografias A), B), C), D) e E), obtidas por MEV, são de filmes finos de CeO ₂ depositados por Spray-pirólise, durante 10 minutos, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. O aumento usado foi de três mil vezes (3000x).	54
Figura 4.12 – Micrografia de um filme fino de CeO ₂ depositado por Spray-pirólise a 500°C durante 10 minutos mostrando seus defeitos (aumento de 5000x).	55
Figura 4.13 – Micrografias de filmes finos de CeO ₂ depositados a 500°C durante 10 min. A) Como depositados e B) Tratado a 500°C durante 1h (aumento de 200x).	56

-
- Figura 4.14 – As micrografias A) e B) são de filmes finos de CeO_2 depositados a 500°C durante 20 e 30 minutos, respectivamente (aumento de 3000x). 56
- Figura 4.15 – Micrografia de secção transversal de um filme fino de CeO_2 depositado a 500°C durante 30 minutos. O filme foi produzido a partir de uma solução precursora de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com um fluxo de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M. 57
- Figura 4.16 – Micrografia da secção transversal de um filme fino de CeO_2 depositado a 500°C durante 10 minutos. O filme foi produzido a partir de uma solução precursora de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com um fluxo de solução de 5 mL/min e uma concentração de 0,05 M. 58
- Figura 4.17 – Análise de EDX realizada a partir do MEV. O filme analisado foi depositado a 350°C . 59
- Figura 4.18 – Os difratogramas de raios-X a), b), c), d) e e) são de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise a 300, 350, 400, 450 e 500°C , respectivamente. Os filmes foram depositados durante 10 min utilizando-se um fluxo de solução de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M. 60
- Figura (4.19) – Difratogramas de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise a 450°C (—) durante dez minutos, 500°C (—) durante dez minutos e a 500°C (—) durante trinta minutos. Os filmes foram depositados utilizando-se um fluxo de solução de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M. 62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.I – Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO_2) na forma de filmes finos.	5
Tabela 2.II – Parâmetros de deposição para filmes finos de óxido de cério (CeO_2) depositados por Spray-pirólise encontrados na literatura.	30
Tabela 4.I – Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes finos de CeO_2 depositados em diferentes temperaturas.	47
Tabela 4.II – Tabela apresentando os valores da energia de ativação média (para cada temperatura de deposição) para os filmes finos de CeO_2 como depositados.	51

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 – Introdução

Os elementos da série dos lantanídeos, também chamados de terras-raras, foram descobertos em 1787 por Karl Axel Arrhenius e sua primeira aplicação ocorreu 100 anos depois. Foram necessários mais 100 anos para sua consolidação como produto de cunho tecnológico [Carvalho, E. Jr., 1999].

O óxido de cério (CeO_2) é um dos mais abundantes óxidos formados pelos elementos do grupo das terras-raras, estando presente em grande proporção na areia monazítica, em média 44%, extraída da região Norte Fluminense em Buena, distrito do município de São Francisco de Itabapoana na Unidade de Demonstração de Extração por Solventes da INB [Arbilla et. Al., 1996].

O desenvolvimento de técnicas baseadas na fabricação de filmes finos, aplicada à ciência dos materiais é, sem dúvida, um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico experimentado atualmente. Filmes finos de óxido de cério (CeO_2) são de grande interesse pois possuem uma infinidade de aplicações tecnológicas, dentre elas, cita-se: dispositivos opto-eletrônicos, camadas eletrocromáticas, sensores de gás, eletrólitos e eletrodos em aplicações eletroquímicas, catalisadores, camadas resistentes a corrosão, camadas dielétricas em circuitos integrados, etc [Elidrissi, B. et. al., 2000].

Diversas técnicas são utilizadas para a produção de filmes finos de óxido de cério (CeO_2), como: Pulverização Catódica (Sputtering), Evaporação, Sol-Gel, Spray-pirólise, etc [Skofic, J. K. et. al., 2002]. A técnica Spray-pirólise é a que será utilizada neste trabalho. Sua grande vantagem em relação às outras é a facilidade de manuseio do equipamento, baixo custo e não necessidade de utilização de vácuo durante a deposição [Regragui, M. et. al., 2000].

Este trabalho visou a preparação e caracterização estrutural, morfológica, óptica e elétrica de filmes finos de óxido de cério depositados por Spray-pirólise em substrato de vidro. Tendo como objetivo verificar o efeito da temperatura de deposição nas propriedades dos filmes, verificando também a influência da concentração da solução precursora na morfologia dos filmes. Além disso, foi verificado o efeito do tratamento térmico em algumas propriedades dos filmes.

A caracterização estrutural, realizada através de difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), teve como objetivo a verificação das

fases presentes, assim como, a determinação das direções preferenciais de crescimento dos grãos. Avaliando o aspecto microestrutural dos filmes através das micrografias de MEV.

A caracterização ótica consistiu na determinação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz), visando a determinação dos parâmetros óticos e o grau de transmitância apresentado pelos filmes na região do visível e próximo ao infravermelho.

A caracterização elétrica teve como objetivo medir a variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica. Já o tratamento térmico foi realizado a fim de se verificar seu efeito na energia de ativação, condutividade elétrica e no aspecto morfológico dos filmes.

Os objetivos específicos deste trabalho são destacados a seguir:

- Obter transmitância ótica maior que 80% na região do visível;
- Obter filmes com energia de ativação menor que a unidade para o processo de condução elétrica, o que faz com que os mesmos apresentem alta condutividade iônica em elevadas temperaturas quando devidamente dopados, podendo assim, serem empregados em pilhas a combustível;
- Obter filmes densos utilizando cloreto de cério como solução precursora, pois de acordo com a literatura filmes densos foram obtidos somente quando o nitrato de cério foi utilizado na solução precursora. O objetivo específico de se produzir filmes de CeO_2 densos se deve ao fato dos mesmos serem uma alternativa para a zircônia estabilizada com Ítrio (ZEI), empregada como eletrólito densos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS).
- Ser capaz de controlar propriedades como: transmitância, morfologia e espessura dos filmes, alterando apenas os parâmetros de deposição.

As justificativas deste trabalho são destacadas a seguir:

- Obtenção de um melhor conhecimento das propriedades dos filmes finos de óxido de cério, devido a sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas;

- Abrir mais uma perspectiva de uso do sistema de deposição por Spray-pirólise, pois se trata de uma técnica recente na produção de filmes finos de óxido de cério, existindo poucos trabalhos referentes à aplicação desta técnica com este propósito na literatura;
- O sistema de deposição por Spray-pirólise oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição mais sofisticados;
- A região Norte Fluminense apresenta jazida de minérios de terras-raras, o que possibilita mais uma finalidade tecnológica para as terras raras.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O óxido de cério

O cério, elemento da família dos lantanídeos, foi descoberto em 1803 por Klaproth, Berzelius e Hisinger. É o metal mais abundante dos terras-raras, logo de baixo custo. A configuração eletrônica do cério é do tipo $6s^2 4f^2 5d^0$ e apresenta dois graus de oxidação, Ce^{+3} e Ce^{+4} [Apell, 1996].

Uma particularidade do cério é a equivalência entre as energias do nível interno 4f com os níveis externos 5d e 6s, o que permite alteração da ocupação dos níveis com pequena quantidade de energia. Este fato acarreta duplo estado de valência do cério, que são: o trivalente ($4f^1$) e o tetravalente ($4f^0$) [Apell, 1996].

Um dos compostos do cério, o óxido de cério (CeO_2) é encontrado no mineral monazita, no bastinaesita e no xenótima. A estrutura do óxido de cério é cúbica de face centrada, do tipo da fluorita, como pode ser visto na figura (2.1) abaixo [Callister, 1997].

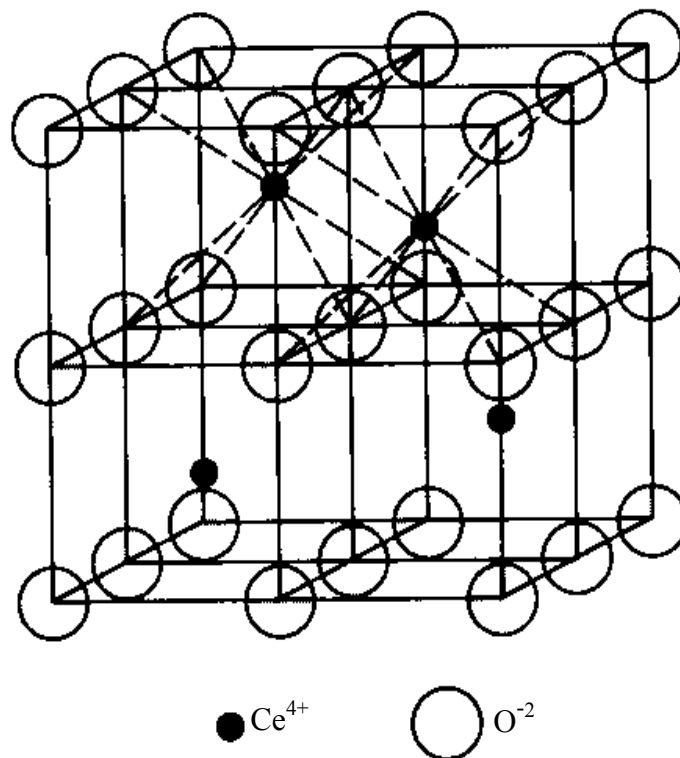


Figura (2.1) - Estrutura cristalina do óxido de cério, adaptada [Callister, 1997].

O cério é capaz de formar os seguintes óxidos (CeO_2), (Ce_2O_3) e os chamados não-estequiométricos (CeO_x). O primeiro pode ser preparado por pirólise de sais solúveis tais como oxalatos e carbonatos. Os nitratos e sulfatos também podem ser empregados neste tipo de síntese, mas requerem pirólise em temperaturas mais elevadas. O (CeO_2) é gerado nestes processos por ser mais estável, termodinamicamente, que os demais. O (Ce_2O_3) é preparado por redução do CeO_2 a altas temperaturas em atmosfera redutora ou a vácuo por decomposição de alguns sais [Apell, 1996].

Na tabela I são apresentadas algumas propriedades de filmes finos de óxido de cério (CeO_2) relatadas na literatura para filmes depositados por diversas técnicas.

Tabela 2.I – Propriedades relevantes do óxido de cério (CeO_2) na forma de filmes finos.

Peso molecular (Ce=140, O=16) (u.m.a.)	$\text{CeO}_2 = 172$ (u.m.a.)
Constante dielétrica	26 [Logothetidis et al., 2004]
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2400 [Wang et al., 1995]
Densidade cristalográfica (g/cm^3)	7,13 [Appel, 1996]
Estrutura cristalina (fluorita)	CFC [Logothetidis et al., 2004]
Parâmetro de rede a (nm)	0,542 [Hirai et al., 1997]
“Bandgap” (eV)	3,6 [Elidrissi et al., 2000]
Energia de ativação (eV) do mecanismo de condução elétrica	0,51 [Duverger et al., 1997]

2.2 – Aplicações do CeO_2

Segundo Elidrissi e colaboradores [2000] filmes finos de óxido de cério (CeO_2) podem ser usados como isolantes de porta em transistores de silício por causa de suas propriedades físicas atrativas, tais como “gap” de 3,6 eV, grande constante dielétrica e parâmetros de rede que combinam bem com o silício. Podem ser usados como camadas intermediárias para prevenir reações na interface entre materiais supercondutores e silício, devido a sua alta estabilidade química. Também pode ser usado em dispositivos eletrocromicos devido a sua alta transmitância ótica na região do visível e sua capacidade de permitir a inserção/extração de grandes densidades de carga.

Segundo Arbilla e colaboradores [1996] o óxido de cério é o melhor polidor para vidros óticos, para o cristal de lentes de óculos, para o quartzo e para pedras preciosas, devido à dureza do grão. Bueno e colaboradores [Bueno et. al., 1997] destacam ainda o alto índice de refração do óxido de cério e a alta transmitância na região do visível e do infravermelho, propriedades que habilitam o seu uso em componentes óticos. Tsai e Tseng [1997] afirmam o mesmo e acrescentam que o mecanismo de condução iônica e a forma não estequiométrica do óxido de cério têm atraído pesquisas para seu uso como sensor de gás e também como camada isolante para crescimento epitaxial de filmes finos supercondutores. Ainda, segundo Tsai e Tseng [1997], está também renovado o interesse do uso do óxido de cério como dielétrico em capacitores com memórias de acesso aleatório do tipo dinâmica (DRAMs). Este interesse se deve a alta constante dielétrica em filmes finos obtidos pelo método de RF “magnetron sputtering”, quando comparado com o dióxido de silício.

Outra aplicação do CeO_2 é a de revestimento de metais e ligas contra corrosão (oxidação) a altas temperaturas através do controle da homogeneidade, estequiometria, microestrutura e porosidade. Czerwinski e Szpunar, [1997] usando filmes finos obtidos pelo método sol-gel, mostraram que grãos menores que 10 nm inibem o crescimento da oxidação, pois segregam Ce^{+4} nos contornos de grãos, bloqueando a difusão iônica nos metais, aumentando em até quatro vezes a proteção contra oxidação.

Condutores iônicos de oxigênio são usados como eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e em pilhas a combustível, sendo necessário que a condutividade iônica seja elevada. A Zircônia estabilizada com ítrio (ZEI) é o material que mais tem sido utilizado para essas aplicações. A ZEI apresenta condutividade iônica adequada em temperaturas entre 900 e 1000°C. A operação das pilhas nestas temperaturas faz com que o custo das pilhas seja alto, pois é necessário o uso de muitos componentes cerâmicos e eletrodos de metais nobres. Reduzindo a temperatura de operação da pilha é possível utilizar maior quantidade de partes metálicas, o que reduz o custo. Soluções sólidas a base de ceria têm sido consideradas uma boa alternativa para a ZEI, pois possui uma condutividade dos íons de oxigênio superior àquela apresentada pela ZEI, podendo, assim serem utilizadas como eletrólito para uso em temperaturas intermediárias (500-600°C) [Zhang, T. S. et. Al., 2005]. Duverger e colaboradores [1997], que prepararam filmes

finos de CeO_2 , em substrato de vidro, através de evaporação por “flash”, citam o óxido de cério para uso em pilhas a combustível de alta temperatura devido o mesmo possuir a menor energia de ativação entre os óxidos condutores iônicos com estrutura do tipo fluorita.

Perednis e colaboradores [2004] citam o CeO_2 dopado com ítrio (CYO) para aplicação como eletrólito em pilhas a combustível de temperaturas intermediárias. Porém, o anodo é primeiramente revestido com uma camada de ZEI para separar o mesmo do filme de CYO, evitando a redução do óxido de cério.

Chiodelli e colaboradores [2005] destacam o uso do óxido de cério dopado com gadolínio ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-y}$) como eletrólito em pilhas a combustível devido a alta condutividade apresentada pelo mesmo. Os mesmos autores destacam ainda uma possível aplicação desse material como catodo para PaCOS, sensores ou dispositivos eletroquímicos para os regimes de altas temperaturas.

2.3 - Propriedades dos filmes de CeO_2 e suas dependências com os parâmetros de deposição para a técnica Spray-pirólise

2.3.1 - Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de CeO_2

Para um melhor entendimento de como as propriedades dos filmes são afetadas pelos parâmetros de deposição da técnica Spray-pirólise, necessita-se de um prévio conhecimento da técnica e suas variantes. Maiores detalhes podem ser encontrados nos itens: 2.4.5, capítulo 2 e no capítulo 3, nos itens 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3.

A técnica consiste, basicamente, em se fazer incidir um spray de uma solução aquosa, contendo sais solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme [Ohring, M., 1991].

Os principais parâmetros de deposição desta técnica são:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| - Temperatura de substrato | T_s ($^{\circ}\text{C}$) |
| - Concentração da solução | C (M) |
| - Fluxo da solução | ϕ_s (mL/min) |
| - Pressão do gás de arraste | P_g (Kg/cm^2) |
| - Tempo de deposição | t (min) |
| - Distância entre o bico atomizador e substrato | d (cm) |

Elidrissi e colaboradores [2000] que depositaram filmes finos de CeO_2 por Spray-pirólise em substrato de vidro, observaram através da difração de raios-X, que a cristalinidade dos filmes aumenta com o aumento da temperatura de substrato. Os mesmos autores verificaram que a cristalinidade também foi afetada pela concentração da solução precursora. Quando a concentração foi aumentada houve uma melhora na cristalinidade dos filmes. Por outro lado, filmes depositados com uma alta concentração ($C > 1 \text{ M}$), também apresentaram baixa cristalinidade, trincas foram observadas devido à tensão interna nos filmes. Os filmes encontrados foram policristalinos, com uma estrutura cúbica da fluorita. Os difratogramas apresentados nas figuras (2.2) e (2.3) mostram o aumento da cristalinidade em relação ao aumento da temperatura de substrato e da concentração da solução precursora.

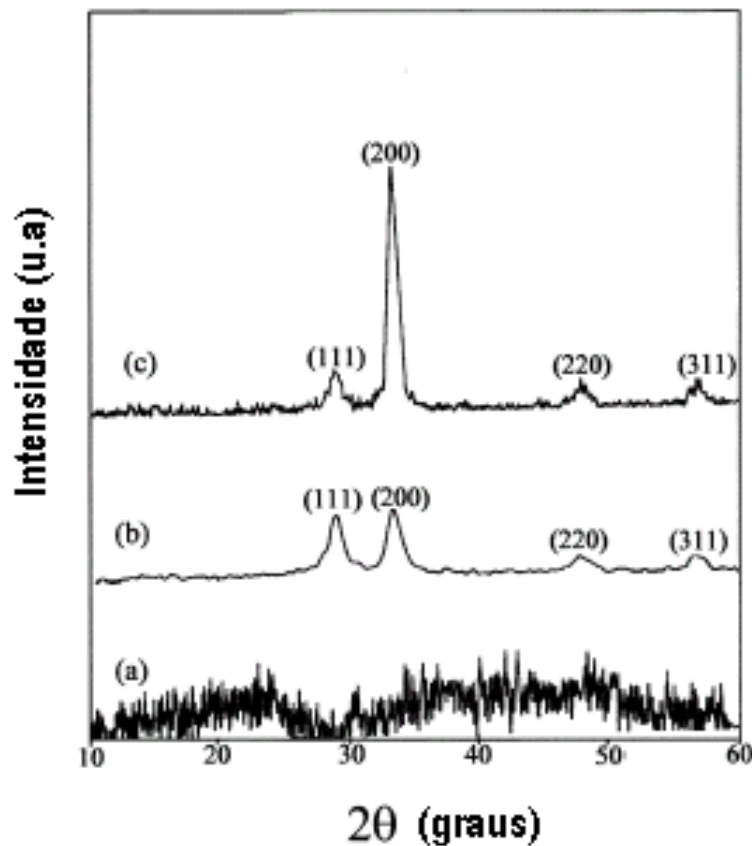


Figura (2.2) – Difratogramas de raios-X de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise e preparados a partir de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em : (a) 350°C ; (b) 400°C e (c) 500°C . A concentração da solução e o fluxo da solução foram de $0,07 \text{ M}$ e 5 mL/min , respectivamente [Elidrissi, B. et. al., 2000].

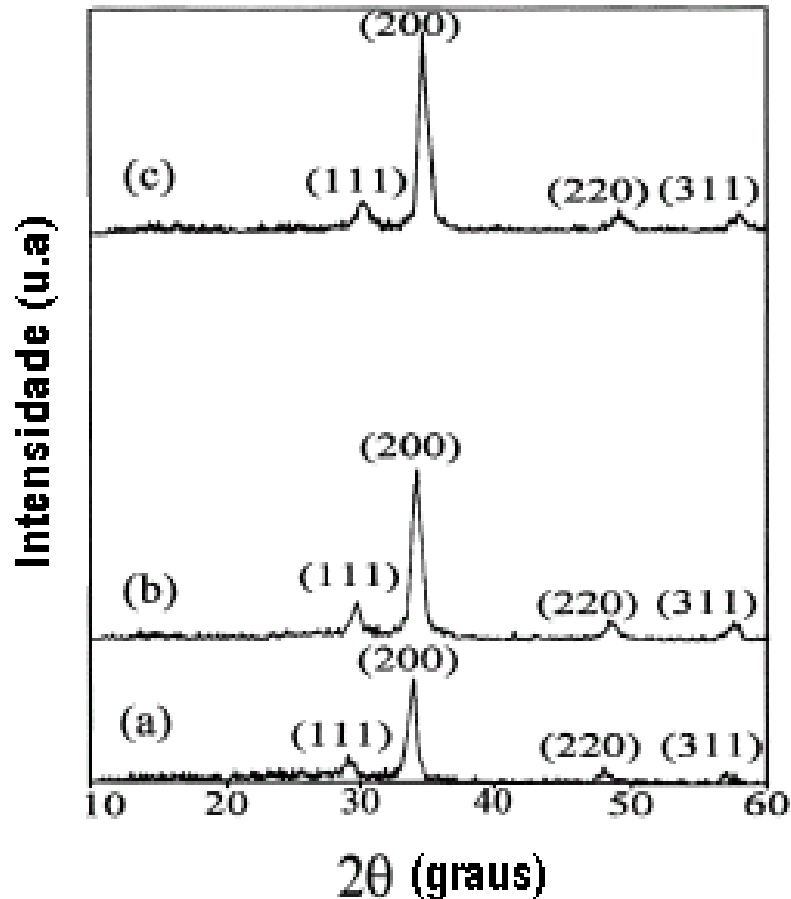


Figura (2.3) - Difratomogramas de raios-X de filmes finos de CeO₂ depositados por Spray-pirólise. Os filmes foram preparados em temperatura de substrato de 500°C e fluxo de solução de 5 mL/min com diferentes concentrações na solução: (a) 0,03 M; (b) 0,05 M e (c) 0,07 M [Elidrissi, B. et. al., 2000].

Regragui e colaboradores [2000] que depositaram filmes finos de WO₃ por Spray-pirólise, verificaram uma alteração na propriedade estrutural dos filmes para diferentes fluxos de solução. Essa alteração na propriedade estrutural dos filmes pode ser verificada na figura (2.4). Provavelmente, ocorre o mesmo para filmes de CeO₂, pois estes devem sofrer a mesma influência de tal parâmetro de deposição.

Os mesmos autores também relataram uma diminuição no tamanho de grão com o aumento do fluxo de solução: para fluxos de 2 cm³/min, 4 cm³/min e 6 cm³/min, foram encontrados tamanho de grão de 810 Å, 570 Å e 530 Å, respectivamente.

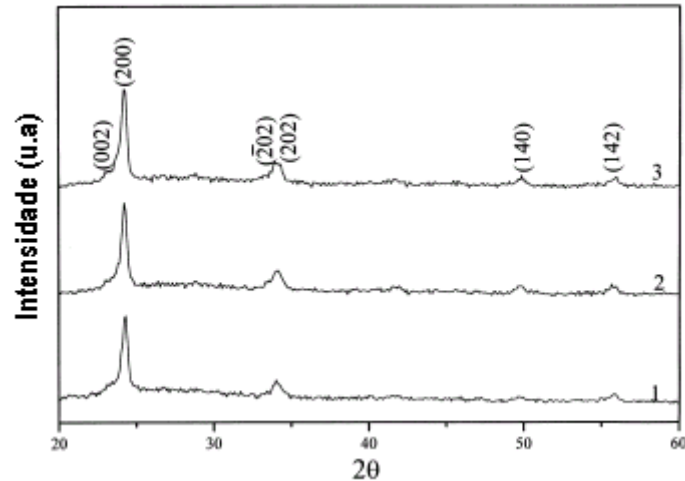


Figura (2.4) – Difratomogramas de filmes finos de WO₃ depositados em T_s = 300°C em diferentes fluxos de solução (R): 2 cm³/min (1); 4 cm³/min (2); e 6 cm³/min (3). Esses filmes foram recozidos em 500°C por 1h [Regragui, M. et. al., 2000].

Korotcenkov e colaboradores [2001] que depositaram filmes finos de SnO₂ por Spray-pirólise mostram que a espessura do filme tem uma dependência linear com o volume de solução utilizada, conforme pode ser visto na figura (2.5).

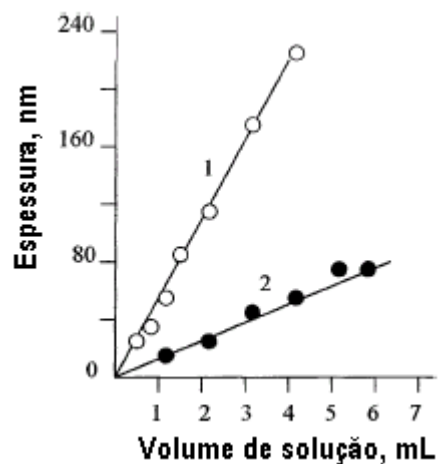


Figura (2.5) – Espessura do filme versus volume da solução precursora. Foram mantidos constantes: a temperatura de substrato, a pressão do gás de arraste e a distância entre o bico atomizador e o substrato cujos valores foram, respectivamente, T_s = 440°C, O_s = 2 atm e d = 20 cm. A curva (1) é de soluções preparadas na hora de depositar e (2) para soluções envelhecidas (t_e = 24h) [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

Contudo, foi verificada uma dependência, da espessura dos filmes obtidos, com o tempo de envelhecimento da solução. A figura (2.6) mostra que a espessura dos filmes de SnO₂ depositados a partir de um volume fixo de solução, decresce quando o intervalo de tempo entre sua preparação e uso aumenta. A tendência para a hidrólise de SnCl₄-H₂O provavelmente é a causa deste efeito.

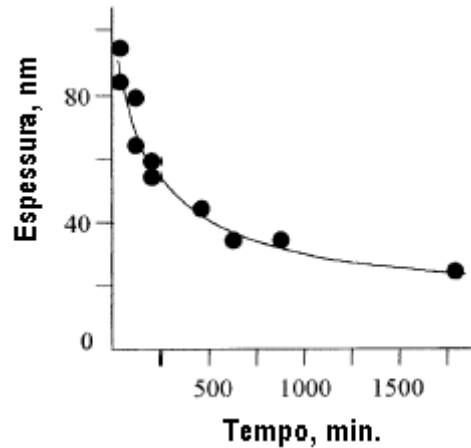


Figura (2.6) – Influência do tempo de envelhecimento da solução precursora na espessura de filmes de SnO₂ ($V_s = 2$ ml, $T_s = 440^\circ\text{C}$) [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

A influência da pressão do gás de arraste na espessura e tamanho dos cristalitos dos filmes de SnO₂ é mostrada na figura (2.7). Foi observado que a espessura e o tamanho dos cristalitos decresce quando a pressão do gás de arraste é aumentada. Acredita-se que este efeito está ligado com o aumento da velocidade do fluxo de solução, e o decréscimo do tamanho das gotículas do spray. Esses parâmetros determinam ambos, o tempo de interação entre as gotículas de spray e o substrato, e a concentração de precursores na fase vapor perto do substrato. Contudo, um aumento notável na espessura ocorre somente quando a pressão do gás de arraste torna-se menor que 1,5 atm. Na região entre 1,5 e 2,3 atm as alterações na espessura são pequenas [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

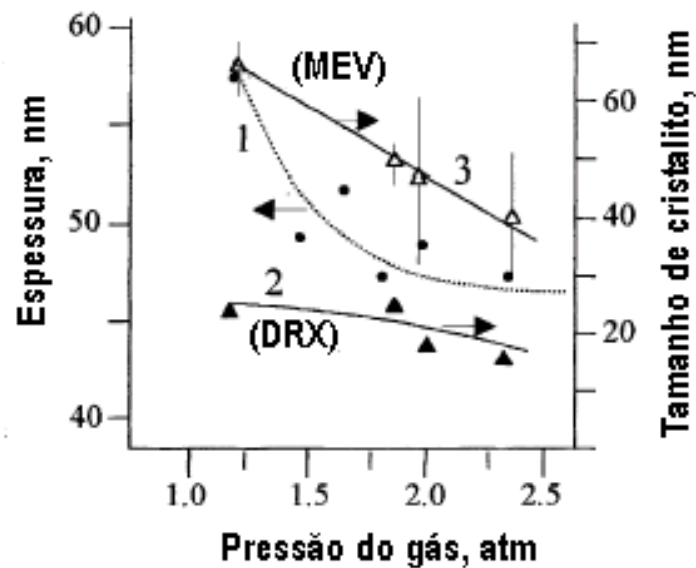


Figura (2.7) – Influência da pressão do gás de arraste na espessura (1) e no tamanho dos cristallitos (2 e 3) dos filmes de SnO₂ [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

A influência da distância entre o bico atomizador e o substrato na espessura e no tamanho dos cristallitos dos filmes de SnO₂ é mostrada na figura (2.8). Pode-se observar que a espessura dos filmes decresce, quando a distância aumenta. Contudo, esta dependência não obedece a lei $d \sim 1/L^2$, característica para métodos físicos de “sputtering” e evaporação [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

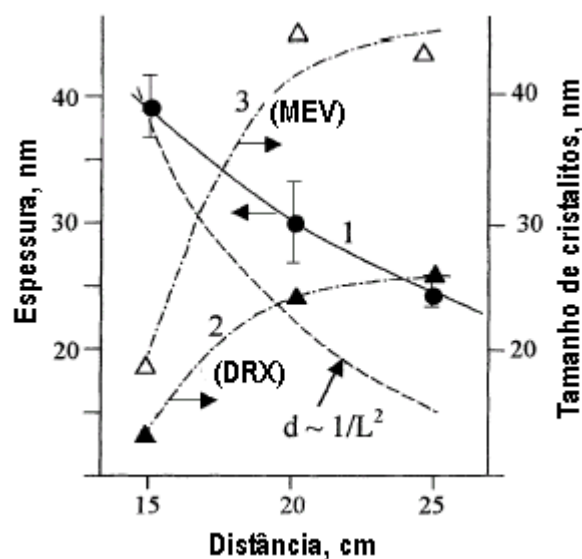


Figura (2.8) – Influência da distância entre o atomizador e o substrato na espessura e no tamanho dos cristallitos dos filmes de SnO₂ [Korotcenkov, G. et. Al., 2001].

A diferença no tamanho dos cristalitos determinados por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e DRX (Difração de raios-X) nas figuras (2.7 e 2.8) mostram que os cristalitos possuem tamanhos, longitudinais e transversais, diferentes [Korotcenkov, G. et. Al., 2001]. Tal fato também está relacionado à resolução apresentada pelas diferentes técnicas, onde o maior tamanho de cristalitos observados a partir de MEV se deve a uma visualização de aglomerados de cristalitos menores que não podem ser vistos devido a uma limitação de resolução.

O parâmetro de rede encontrado por Elidrissi e colaboradores [2000] que depositam filmes finos de CeO_2 por Spray-pirólise, foi de 5,42 Å e a espessura dos filmes variou entre 0,5 e 1 μm . Esses resultados estão em bom acordo com os reportados por Ramírez-Duverger e colaboradores [1997], os quais encontraram 5,417 Å para o parâmetro de rede e espessuras de filmes na faixa de 0,6-0,9 μm , para filmes finos de CeO_2 depositados por evaporação por “flash”. Carvalho [1999] que depositou filmes finos de CeO_2 através do sistema de Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF, obteve filmes com orientação preferencial (111) e parâmetros de rede de 5,41 Å em concordância com o padrão JCPDS 43-1002 para CeO_2 na forma de volume. O difratograma obtido por Carvalho [1999] está em bom acordo com o difratograma obtido por Ramírez-Duverger [2000]. Tal concordância pode ser verificada nas figuras (2.9 e 2.10). Contudo, outros autores relatam orientações preferenciais diferentes, conforme pode ser visto nas figuras 2.2 e 2.3, já mostradas anteriormente.

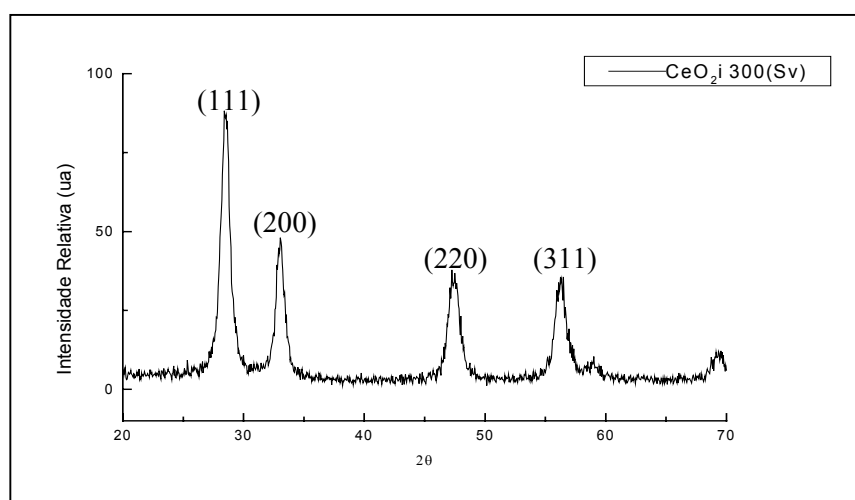


Figura (2.9) – Difratograma de raios-X do filme de CeO_2 depositado por Spray-pirólise a 300°C (com uma concentração de 0,05 M) sobre substrato de vidro [Carvalho, E. Jr., 1999].

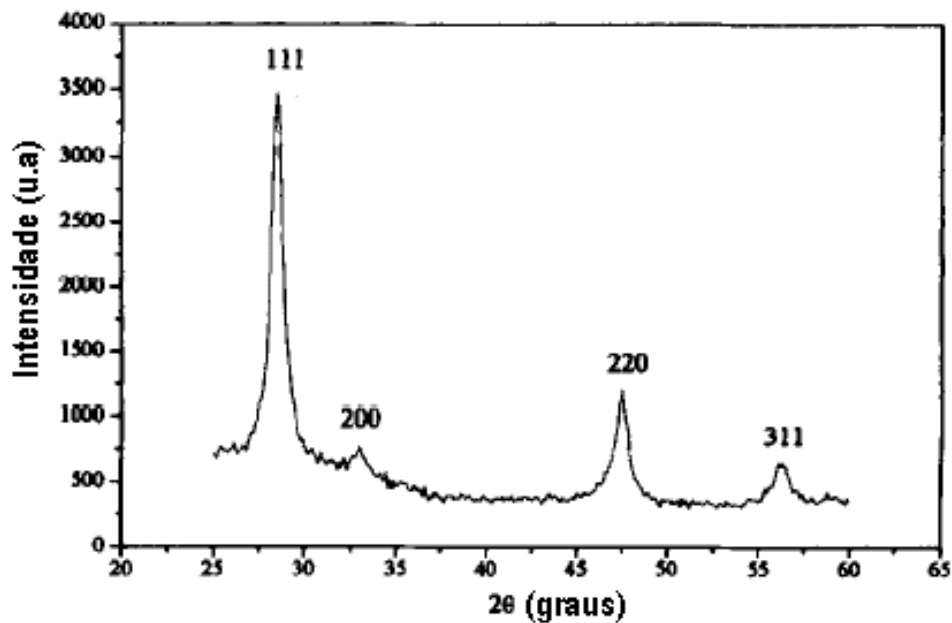


Figura (2.10) – Difratoograma de raios-X de filme fino de CeO_2 depositado por evaporação por “flash” [Duverger, A. et. al., 1997].

Análises de micrografias de filmes finos de CeO_2 , depositadas por Spray-pirólise, demonstraram que sua morfologia é dependente da solução precursora inicial. Os filmes preparados por uma solução aquosa de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ apresentaram grande tamanho de grão da ordem de 80 a 500\AA e uma boa densidade de poros. Contudo, os filmes preparados por uma solução aquosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ apresentaram grãos muito pequenos, praticamente sem poros, conforme pode ser visto na figura (2.11) [Elidrissi, B. et. al., 2000].

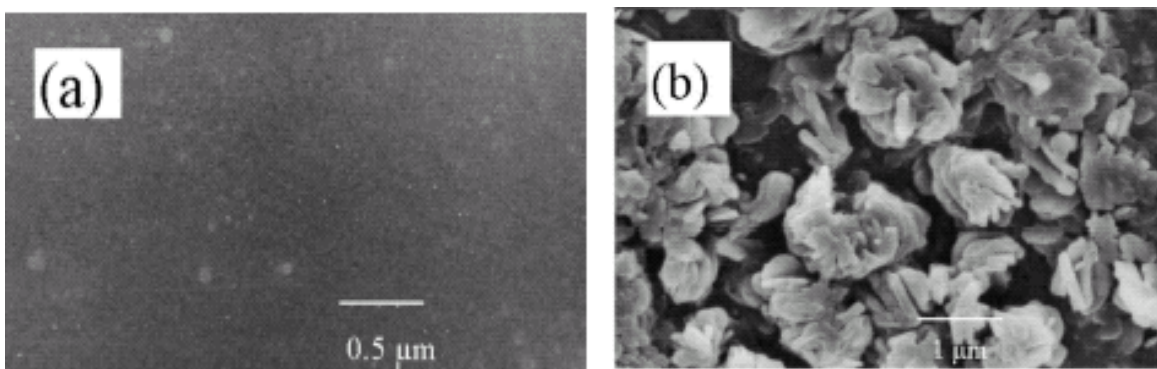


Figura (2.11) – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura de filmes finos de CeO_2 depositados em substrato de vidro por Spray-pirólise usando dois tipos de solução precursora: (a) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (b) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [Elidrissi, B. et. al., 2000].

A morfologia dos filmes depositados por Spray-pirólise, também é influenciada pela temperatura de substrato. De acordo com o conceito de Leong baseado na teoria de precipitação, o número e tamanho dos cristalitos, gerados a partir da evaporação de gotículas da solução, depende do grau de supersaturação. Com a elevação da temperatura, a taxa de evaporação de gotículas, e então, o grau de supersaturação, aumenta, o qual geralmente conduz a um grande número de cristalitos de tamanho nanométrico. Além disso, temperaturas muito elevadas acabam gerando trincas, como pode ser visto nas fotos da figura (2.12), que mostra micrografias de filmes finos de CeO_2 depositados em diversas temperaturas de substrato. O filme da foto (A) apresenta tamanho de grão da ordem de 200nm, já para o filme da foto (B) os grãos são de 20nm, o que mostra a diminuição no tamanho de grão com a elevação da temperatura de substrato. A foto (C) destaca a formação de trincas devido a tensões térmicas [Konstantinov, K. et. al.,2000].

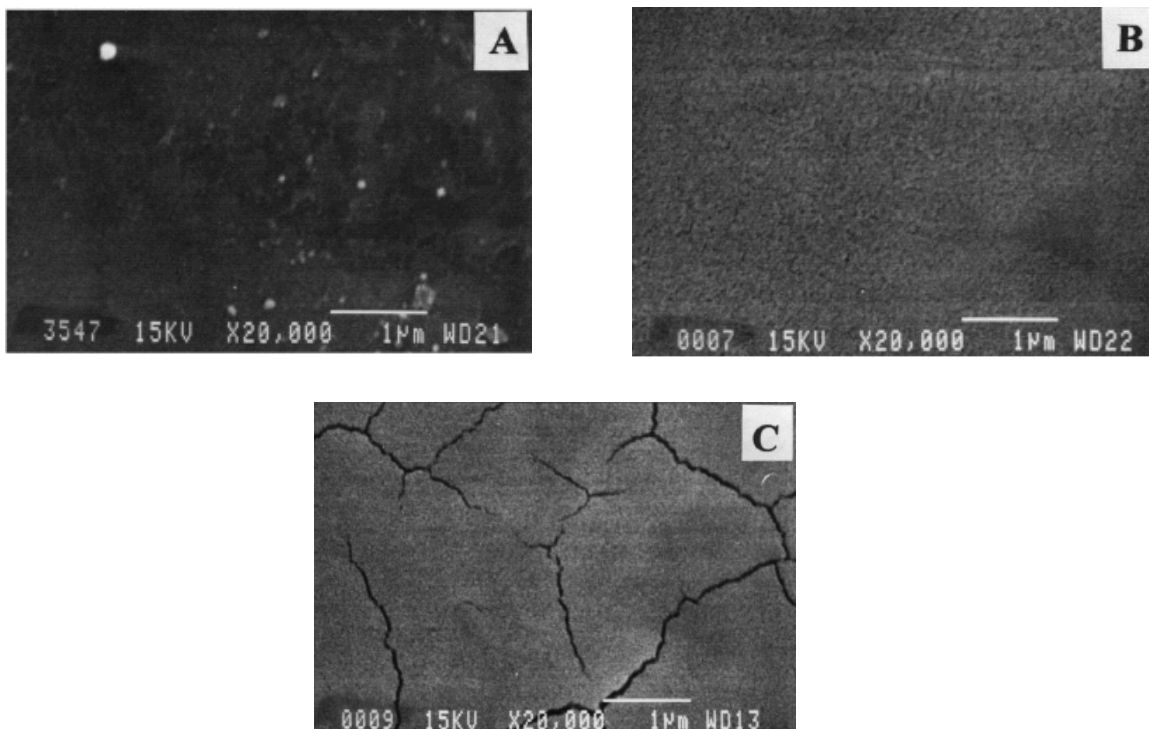


Figura (2.12) – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura de filmes finos de CeO_2 , obtidos por Spray-pirólise usando diferentes condições de processamento, foram variados: temperatura de substrato (T_{sub}) e temperatura de tratamento térmico, mantendo-se constante o tempo de tratamento térmico, cujos valores foram, respectivamente, 300°C, 350°C e 30 min para a amostra A; 400°C, 500°C e 30 min para a amostra B; 450°C, 500°C, 30 min para a amostra C [Konstantinov, K. et. al.,2000].

Yoshimichi Namai e colaboradores estudaram a estrutura (em nível atômico) e o comportamento dos átomos de oxigênio na superfície do CeO_2 conforme seu estado de oxidação. Foram encontrados átomos de oxigênio arranjados em diferentes formas: pontos com vacância de oxigênio, vacâncias múltiplas de oxigênio tais como defeitos triangulares e defeitos em linha. Esses defeitos foram visualizados por NC-AFM (Microscopia de força atômica - sem contato), conforme pode ser visto na figura (2.13) que se segue. As vacâncias pontuais de oxigênio e as múltiplas vacâncias de oxigênio foram observadas como depressões escuras.

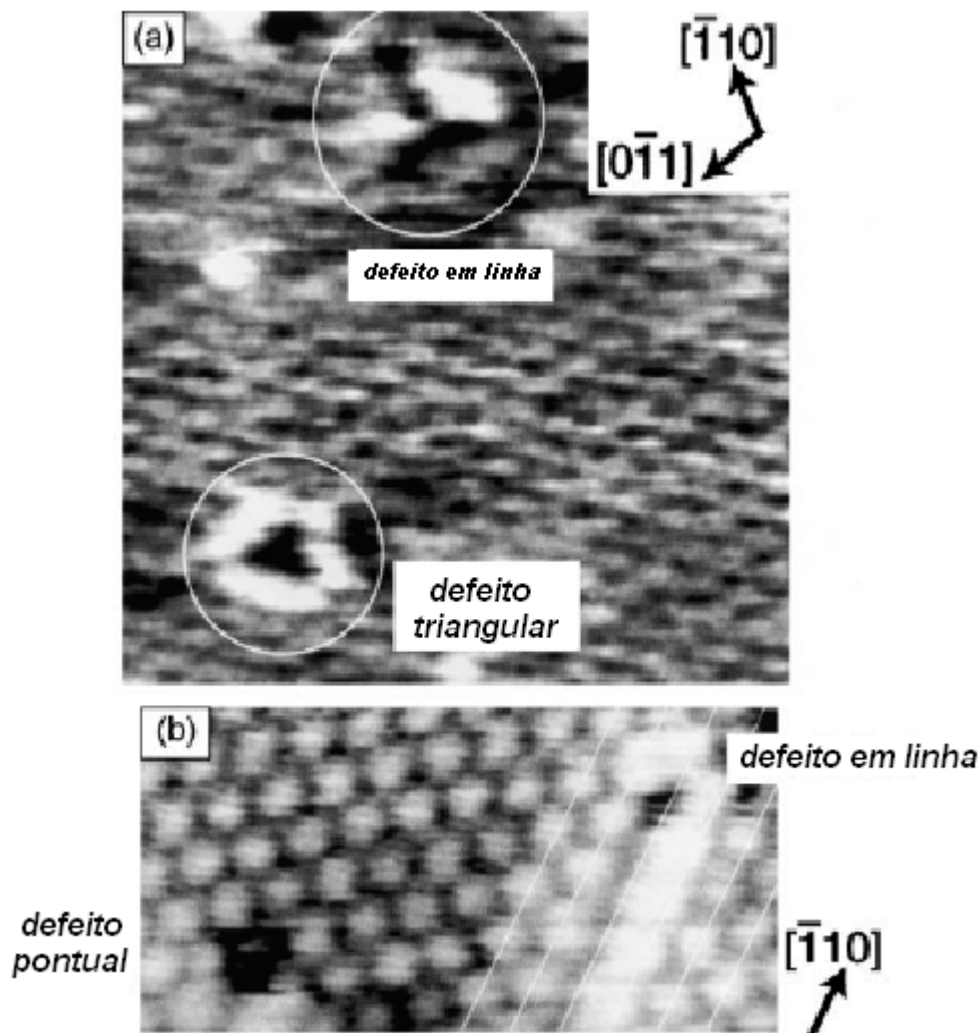


Figura (2.13) – (a) Imagem de NC-AFM (5,7 nm x 5,7 nm) da superfície do $\text{CeO}_2(111)$ levemente reduzido, com múltiplos defeitos, tais como, defeitos em linha e defeitos triangulares. (b) Imagem NC-AFM de alta resolução (4,5 nm x 2,0 nm) incluindo um defeito pontual e um defeito em linha observado na mesma superfície de (a) [Namai, Y. et. al.,2000].

Saliências brilhantes também foram observadas na superfície do CeO_2 (111), as quais podem ser vistas na figura (2.14) que se segue.

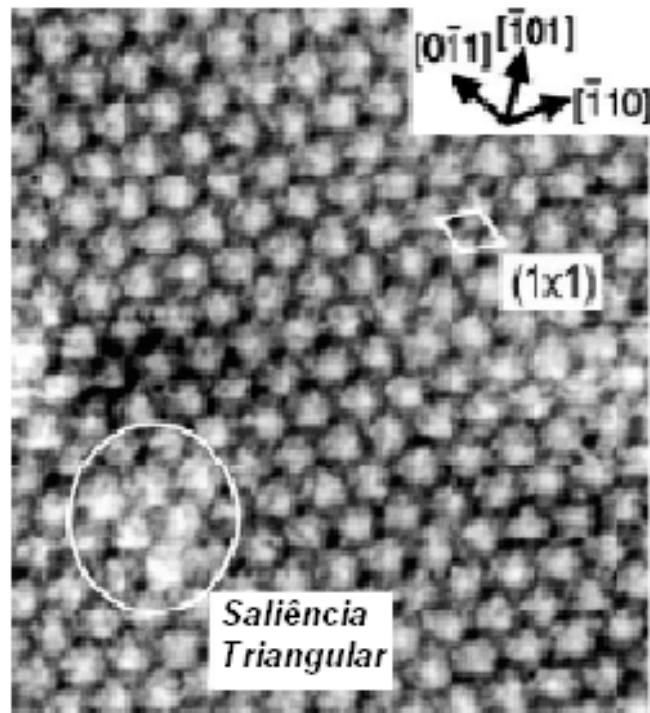


Figura (2.14) – Imagem NC-AFM da superfície do $\text{CeO}_2(111)$ (5.3 nm x 5.3 nm) próximo de sua estequiometria. O círculo destaca uma saliência triangular com maior brilho [Namai, Y. et. al.,2000].

Através do cálculo da energia de superfície para CeO_2 (111) observou-se que a terminação das camadas na forma O-Ce-O é mais estável que uma terminação com camada de Ce, podendo assim chegar a conclusão de que a superfície do CeO_2 termina com átomos de oxigênio, evitando a formação de um dipolo elétrico perpendicular à superfície. Através de sucessivas medidas por NC-AFM de uma mesma área da superfície de CeO_2 , levemente reduzido, os autores observaram que os saltos de átomos de oxigênio da superfície formaram múltiplos defeitos metaestáveis que foram termicamente ativados e retornam ao equilíbrio na temperatura ambiente.

2.3.2 – Propriedades óticas dos filmes de CeO_2

Neste trabalho a propriedade ótica a qual se dará ênfase é a transmitância. A medida da transmitância é feita fazendo-se incidir uma radiação eletromagnética de

comprimento de onda (λ) em um meio não absorvente de índice de refração complexo [Ohring, M., 1991].

Para se determinar a transmitância ótica do filme em função do comprimento de onda (λ) de uma radiação incidente é necessário fazer a medida da transmitância com o substrato isoladamente e posteriormente com o conjunto substrato mais filme depositado. Ao comparar as medidas, obtém-se a transmitância do filme. Tal procedimento é adotado para um espectrofotômetro de feixe único. Já no espectrofotômetro de feixe duplo o próprio aparelho desconta o efeito do substrato, sendo assim, o espectro fornecido corresponde ao espectro do filme.

A intensidade da radiação incidente (I_0) sobre o filme corresponde a soma das intensidades da radiação absorvida (I_a), transmitida (I_t) e refletida (I_r), como descrito na figura (2.15):

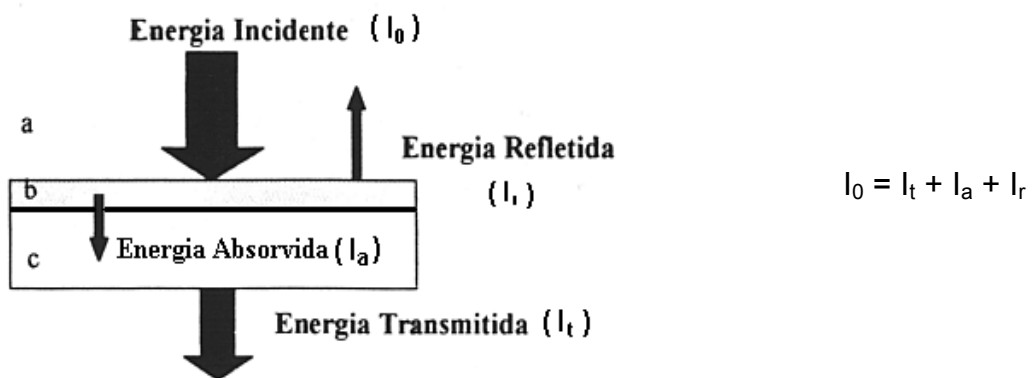


Figura (2.15) – Diagrama esquemático dos fenômenos que ocorrem após a incidência de uma radiação em um filme fino, onde a, b e c representam respectivamente: ar, filme fino e substrato [Dias, C. A. C. M., 2004].

As constantes óticas dos filmes, como: índice de refração, “gap” ótico, coeficiente de absorção e extinção, podem ser calculadas com base nos valores máximos e mínimos das franjas que ocorrem devido a interferência da luz refletida a partir das superfícies dos filmes, desde que a espessura ótica do filme seja da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da luz incidente. Está técnica é conhecida como método do envelope. Apesar de ser uma técnica relativamente simples, apresenta sérios problemas no cálculo das constantes óticas devido às variações de espessura em filmes finos não uniformes [Swanepoel, E. et. al., 1995].

Um método interessante para o cálculo dos parâmetros óticos é apresentado por Swanepoel, que consiste na transformação do espectro de transmissão

correspondente a um filme de espessura não uniforme em um espectro de um filme uniforme, no qual a espessura hipotética é igual a espessura média do filme não uniforme [Swanepoel, R. et. al.,1995].

Os filmes finos de CeO_2 geralmente apresentam boa transmitância, maiores que 80%, para a região do espectro visível e próximo ao infravermelho. Segundo Addou e colaboradores [2001], que depositaram filmes finos de óxido de cério por Spray-pirólise, a transmitância dos filmes melhora com o aumento da temperatura de substrato, como pode ser visto na figura (2.16). Essa elevação na transmitância é explicada pela melhoria da cristalinidade e estequiometria dos filmes, com o aumento da temperatura de substrato.

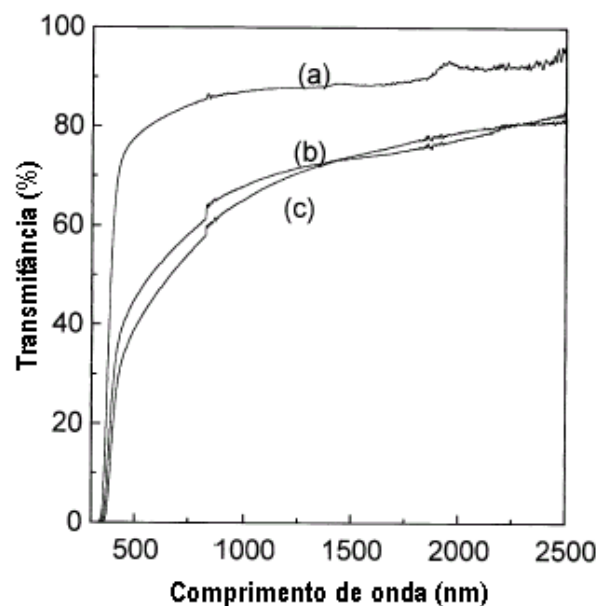


Figura (2.16) – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda (λ) para filmes finos de CeO_2 preparados nas temperaturas de substrato de (a) 500°C; (b) 400°C; (c) 350°C e com fluxo de solução de 5 mL/min [Addou, M. et. al., 2001].

Para se determinar o “gap” ótico de filmes de transição direta, é utilizada a teoria desenvolvida para transições óticas em isolantes, na qual a relação entre o coeficiente de absorção (α) e a energia da luz incidente ($h\nu$) é dada por:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

$$\text{Eq. 2.1}$$

Onde, B é uma constante, E_g é a energia do “gap” e $n = 2$ para transições de banda diretas [Elidrissi, B. et. al., 2000].

A figura (2.17) apresenta o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ como uma função da energia $h\nu$. O “gap” dos filmes é determinado pela extrapolação da curva.

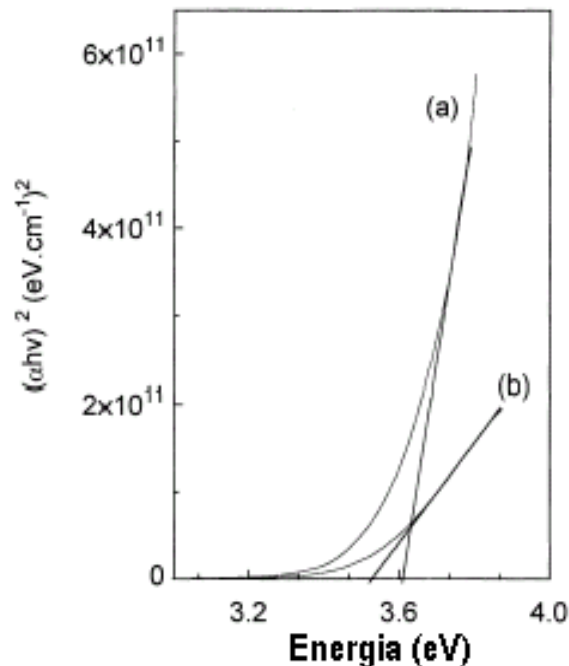


Figura (2.17) – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” de filmes finos de CeO_2 preparados por Spray-pirólise: (a) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [Elidrissi, B. et. al., 2000].

Os valores dos “gaps” dos filmes preparados por $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ são 3,60 e 3,53 eV, respectivamente, portanto com diferença pouco significativa. Porqueras e colaboradores [2003] que depositaram filmes finos de CeO_2 por evaporação através de feixe de elétrons, encontraram valores de 3,65 eV e 3,15 eV para as transições diretas e indiretas, respectivamente.

Bueno e colaboradores [1997] que depositaram filmes finos de CeO_2 por “r.f. Sputtering” determinaram o “gap” ótico para transições indiretas utilizando a teoria desenvolvida para transições óticas em isolantes. Os valores encontrados foram de 3,14, 3,16 e 3,12 eV, para filmes depositados em temperaturas de 25, 140 e 250°C respectivamente. Todos os filmes apresentaram transmitância maior que oitenta por cento na região do visível, conforme pode ser visto na figura (2.18).

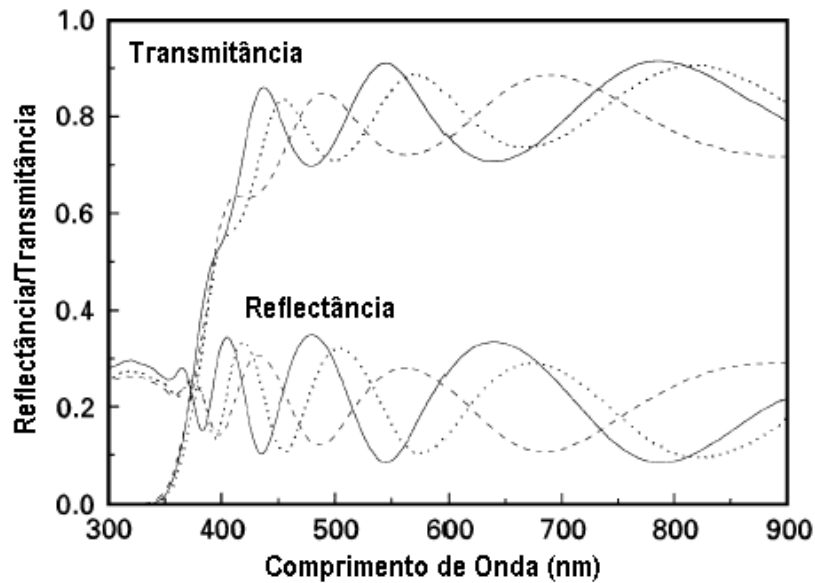


Figura (2.18) – Curvas de transmitância e refletância para filmes finos de CeO₂ depositados em diferentes temperaturas: 25°C (- - -), 140°C (---) e 250°C (—) [Bueno, R. M. et. al., 1997].

2.3.3 – Propriedades elétricas

A resistividade elétrica é uma grandeza relacionada a uma dificuldade de fluxo dos portadores de carga pela rede de átomos do material. É uma propriedade intrínseca do material, sendo independente das dimensões do corpo estudado, onde:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 2.2}$$

R → Resistência do material

A → Área da secção perpendicular à direção da corrente

L → Distância entre os dois pontos da medida

A condutividade elétrica, que é o inverso da resistividade ($1/\rho$), pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \quad \text{Eq. 2.3}$$

A condução elétrica em sólidos é geralmente determinada por dois parâmetros: concentração de portadores, n (número de portadores de carga (q) por unidade de volume), e mobilidade dos portadores (μ). Em termos de n e μ , a condutividade elétrica, σ , pode ser expressa como:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Eq. 2.4}$$

Para sólidos com mais que um tipo de condutores de carga, a condutividade elétrica é a soma das condutividades parciais, σ_i , de todos os condutores de carga: elétrons, buracos, cátions e ânions, e pode ser expressa como:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i q_i \mu_i \quad \text{Eq. 2.5}$$

Na Eq. 2.5, ambos, concentração e mobilidade dos portadores, podem contribuir para uma dependência da condutividade em função da temperatura. Para materiais com banda proibida a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode geralmente ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2.6}$$

Onde Q é a energia de ativação da condução elétrica, e σ_0 é um fator pré-exponencial. É importante salientar que σ_0 pode ser dependente da temperatura e, portanto, a (Eq. 2.6) pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^\eta \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde C é uma constante, e o valor de η depende do tipo de mecanismo de condução. Sendo, $\eta = 0$ para um semicondutor puro não polar (isto é um semicondutor covalente ideal), $\eta = +1$ para um sólido altamente iônico onde o mecanismo de grandes polarons opera, e $\eta = -1$ ou $\eta = -3/2$ para um sólido iônico polar onde o mecanismo de pequenos polarons (condução por saltos) opera. Deve-se notar, contudo, no caso de condutores iônicos intrínsecos, que Q representa a soma da energia de formação de defeitos (portadores de carga) e a energia de migração (mobilidade).

Uma forma mais geral da (Eq. 2.7) pode incluir um fator representando a influência da atmosfera na condutividade. No caso de óxidos semicondutores, a condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = CT^n P_{O_2}^{\lambda_0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{Eq. 2.8}$$

O valor de λ_0 pode ser positivo ou negativo, dependendo do tipo de condutor de carga (elétrons ou buracos), e pode permanecer constante sob variadas pressões. Para uma dada temperatura (constante) a resistência do óxido é uma função somente da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}). Este fato é a base de sensores de gás utilizando-se semicondutores [Wang, C. C. et. al., 1995].

O óxido de cério (CeO_2) puro desvia-se fortemente da estequiometria em elevadas temperaturas e baixa pressão de oxigênio, e torna-se um semiconductor tipo-n deficiente em oxigênio. Isso se deve a capacidade do cério de apresentar-se como um cátion multivalente (Ce^{+4} e Ce^{+3}). Como um condutor de íons de oxigênio, a energia de ativação de sistemas baseados em CeO_2 são menores que da ZrO_2 estabilizada. Porém no CeO_2 a condução iônica perde sua predominância em temperaturas muito menores que na ZrO_2 estabilizada, devido a redução do CeO_2 [Wang, C. C. et. al., 1995].

O óxido de cério CeO_2 possui alto ponto de fusão, a energia de ativação do processo de condução devido a vazios de oxigênio (O^-) é menor que a unidade em eV. O CeO_2 também é isolante térmico (a condutibilidade térmica a $25^\circ C$ é de $0,029 \text{ cal/s.}^\circ C.cm$) e elétrico (a resistividade a $25^\circ C$ é de $10^9 \Omega.cm$), tem alta densidade de defeitos, que são devidos principalmente a vazios de oxigênio e oxigênios intersticiais [Buchanan, 1991]. O CeO_2 possui um comportamento de condução elétrica mista (iônica e eletrônica) somente a altas temperaturas ou no caso não-estequiométrico, em alta ou baixa pressão de oxigênio, ou seja, a gama de temperatura na qual a condução é predominantemente iônica, depende do tipo e concentração do dopante, bem como da pressão de oxigênio [Wang, C. C. et. al., 1995].

2.4 – Técnicas de deposição de filmes finos

Normalmente, as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na forma mássica. Entretanto, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação de filmes finos se dividem em três grupos fundamentais:

1 – CVD (Deposição Química por Vapor), que consiste de deposição química a partir da fase vapor, onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

2 – PVD (Deposição Física por Vapor), que consiste de deposição física a partir da fase de vapor, onde as espécies que produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), e como vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3 – Deposição a partir de líquidos, conhecida como Sol Gel.

A técnica Sol Gel se divide em dois grupos:

- “Spin Coating” → resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação [Nassar, E. J. et. al., 2003];
- “Dip Coating” → consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora [Nassar, E. J. et. al., 2003].

2.4.1 – Pulverização Catódica (Sputtering)

A Pulverização Catódica é um método de deposição PVD, que consiste no desprendimento e ejeção do material de partida, de uma superfície sólida ou líquida, devido ao impacto de íons com transferência de momento. Este método é feito com um enchimento de uma câmara, previamente bombeada, com gás inerte, geralmente argônio (Ar), a uma pressão na faixa de 1 a 100 mTorr. Os íons (positivos) são produzidos através de uma descarga luminescente e bombardeiam o material fonte, que se encontra num potencial negativo, ejetando átomos que atravessam a região onde ocorre a descarga luminescente, para por último depositarem-se no substrato, conforme mostra a figura (2.19)

O parâmetro mais importante desta técnica é o “sputter yield” (S) definido como o número de átomos ou moléculas ejetados a partir da superfície do alvo por íon incidente. Outros parâmetros relevantes nesta técnica são [Ohring, 1991]:

- Estado de polarização entre alvo e substrato;
- Pressão e gás de trabalho;
- Temperatura de substrato e
- Distância entre alvo e substrato.

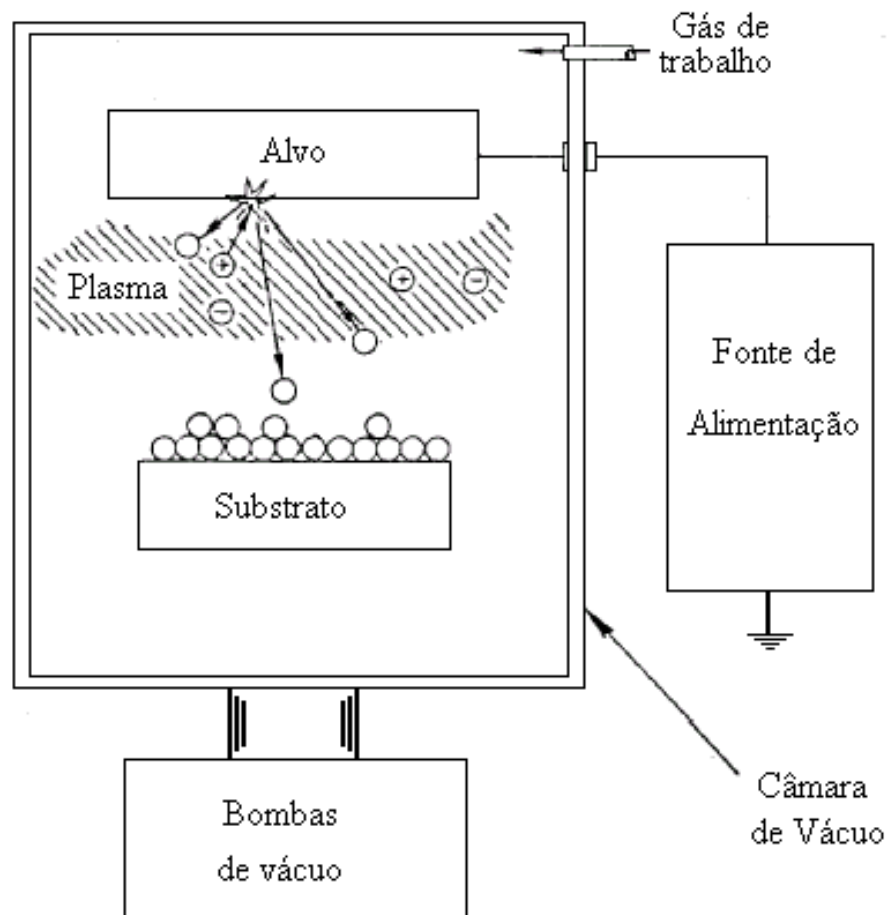


Figura (2.19) – Figura esquemática do sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering), adaptada de [www.tzm.de/.../ aufbautechnik/sputtern.htm].

Com relação à deposição de filmes finos de CeO_2 intrínsecos, utilizam-se alvos de CeO_2 com pureza de 99,99% [Bueno et. al., 1997]. E para filmes de CeO_2 dopados utilizam-se alvos com concentração de impurezas já fixadas.

2.4.2 – Evaporação

A técnica de deposição por evaporação é uma das técnicas do processo de deposição física por vapor (PVD) e consiste basicamente do aquecimento do material de partida (vaporização) através de resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons ou pulsos de laser, etc. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida ao material fonte e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. As deposições são realizadas em vácuo na faixa de 10^{-6} a 10^{-10} Torr em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões. A pureza do material escolhido como fonte é geralmente de 99,999%. A taxa de evaporação, que indica a quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo, é controlada, sobre tudo, pela temperatura de aquecimento da fonte, que pode atingir valores superiores à temperatura de fusão do material. A figura (2.20) apresenta um esquema do sistema de deposição por evaporação através de feixe de elétrons.

Os processos de evaporação reativa, e evaporação reativa ativada são utilizados quando se deseja obter compostos através da reação de um metal com um gás. Por este processo o fluxo de vapor do metal que fará parte do composto que se deseja obter, passa através de um gás (cuja pressão está na faixa de 1-30 mTorr) e reage com o mesmo, formando o composto desejado [Ohring, 1991].

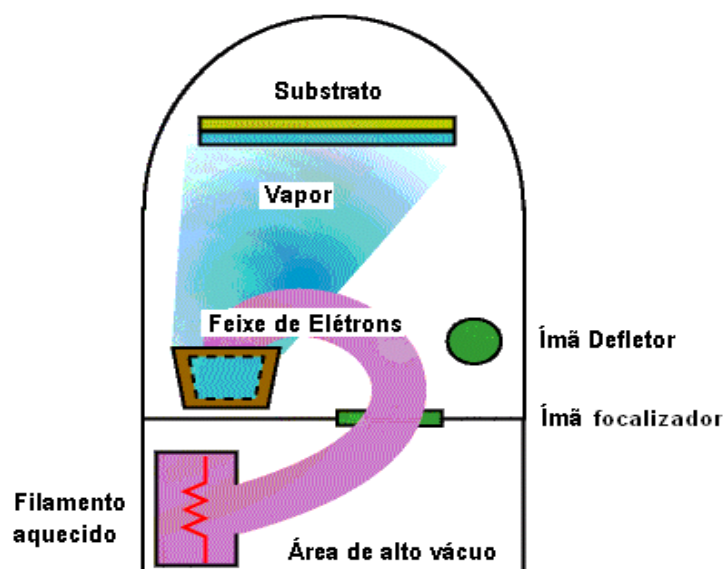


Figura (2.20) – Figura esquemática do sistema de deposição por evaporação, através de feixe de elétrons [<http://www.tungsten.com/ebeam.gif>].

Duverger e colaboradores [1997] depositaram filmes finos de CeO_2 através de Evaporação por “flash”, utilizando pó de CeO_2 , com pureza de 99%. Os filmes foram depositados em substrato de vidro e alumínio, sendo necessário o tratamento térmico das amostras para obtenção de filmes cristalinos com boa aderência. Os parâmetros utilizados na deposição foram: pressão da câmara de 10^{-6} Torr, uma taxa de evaporação de $2,6 \mu\text{m/h}$, a distância fonte substrato variou entre 4,5 e 5,5 cm e a temperatura de tratamento térmico foi de 300°C durante 12h.

2.4.3 – Sol-Gel

A técnica Sol-Gel consiste no empacotamento de partículas regulares, obtidas através de sois. Estes sois são compostos por aglomerados resultantes da peptização de hidróxido hidratado ou hidróxido gelatinoso. Quando a concentração da solução aumenta ou o potencial da superfície se altera, as partículas da dispersão coloidal transformam-se numa estrutura gel, que consiste em cadeias interligadas ou aglomeradas, e em seguida são depositadas por diversas técnicas: “Dip-Coating”, “Spin Coating”, “Spraying” e outras [Carvalho Jr., E., 1999]. Duas dessas técnicas são ilustradas na figura (2.21) abaixo.

Foto 1

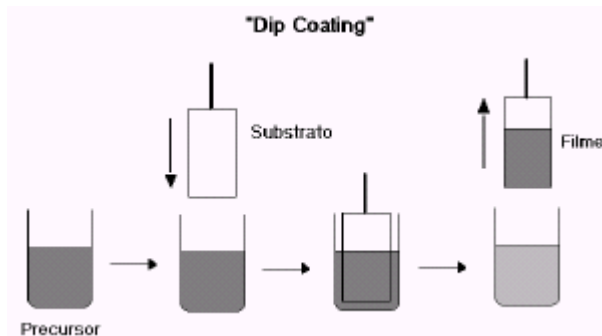


Foto 2

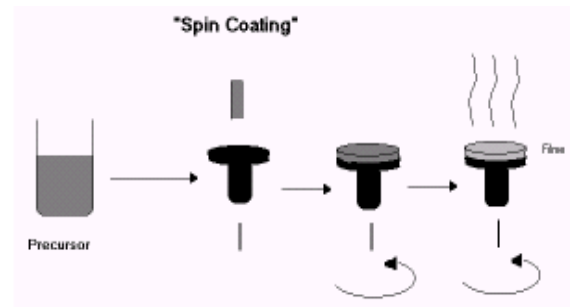


Figura (2.21) – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos por “Dip Coating” (foto 1) e “Spin Coating” (foto 2) [Nassar, E. J. et. al., 2003].

Skofic e colaboradores [1997] utilizaram a técnica “Dip-Coating” (imersão) e depositaram filmes finos de CeO_2 em substrato de vidro utilizando uma solução precursora de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,01M) dissolvida em ácido cítrico (0,02 M) e etanol. A espessura dos filmes foi controlada pela variação da velocidade de imersão e

emersão. Depois de retirados os filmes foram secos, e então, tratados termicamente em 275 ou 400°C em ar ou argônio para tempos entre 15 e 60 min.

2.4.4 – Deposição Química por Vapor (CVD)

O processo CVD, ilustrado na figura (2.22) pode ser escrito de forma simplificada pela seguinte seqüência de etapas:

1– Reagentes específicos e gases diluentes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação;

2 – Os gases difundem até o substrato, que se encontra aquecido para facilitar a reação;

3 – Os reagentes são adsorvidos na superfície;

4 – Os átomos adsorvidos reagem formando o filme;

5 – Os subprodutos da reação são removidos da câmara.

A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes, no entanto, a energia térmica é a mais utilizada.

Embora seja desejável que a reação química ocorra apenas na superfície, ou pelo menos perto dela (a chamada reação heterogênea), normalmente, ela pode ocorrer também na fase gasosa (reação homogênea). A reação homogênea produz partículas que se introduzem no filme resultando em pouca aderência, baixa densidade e alta concentração de defeitos.

As principais vantagens desta técnica estão na capacidade de se produzir uma grande variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, além de permitir um controle da estequiometria dos filmes e ser uma técnica de, relativamente, baixo custo [Viana, C. C. B., 2001].

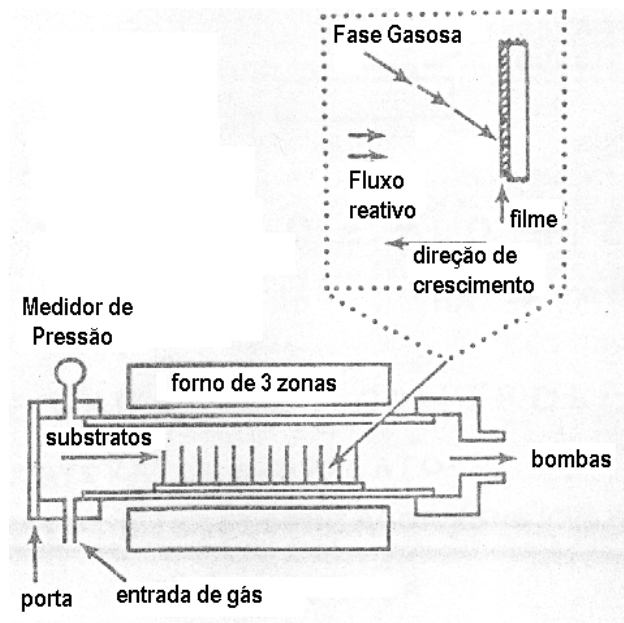


Figura (2.22) – Figura esquemática do método CVD, adaptada [Ohring, M., 1991.]

2.4.5 – Spray-pirólise

A técnica de deposição de filmes finos por Spray-pirólise é uma variante dos processos CVD, na qual se faz incidir um spray de uma solução aquosa (Nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme [Ohring, M., 1991].

Os principais parâmetros de deposição desta técnica são:

- Temperatura de substrato T_s ($^{\circ}\text{C}$)
- Cocentração da solução C (M)
- Fluxo da solução ϕ_s (mL/min)
- Pressão do gás de arraste P_g (Kgf/cm^2)
- Tempo de deposição t (min)
- Distância entre o bico atomizador e substrato d (cm)

Esta técnica, considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais [Viana, C., 2001].

A tabela II apresenta alguns parâmetros utilizados para deposição de filmes finos de óxido de cério por Spray-pirólise encontrados na literatura. É importante observar que os parâmetros de deposição podem variar de uma referência para outra de acordo com a propriedade que se deseja obter do filme, assim como estes parâmetros são ajustados a fim de que uma determinada análise possa ser realizada.

Tabela 2.II – Parâmetros de deposição de filmes finos de óxido de cério (CeO_2) depositados por Spray-pirólise encontrados na literatura:

Referências	[Elidrissi, B. et al., 2000]	[Addou, M. et al., 2001].	[Konstantinov, K. et al., 2000]	[Carvalho Jr., E., [1999]
Parâmetros de Deposição				
Temperatura de Substrato	300 a 500°C	300 a 500°C	300 a 450°C	300 a 400°C
Substrato	Vidro	Vidro/ITO	Sílica Fundida	Vidro ou Silício
Solução Precursora	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Fluxo de solução(mL/min.)	5mL/min	5mL/min	Sem Informação	4mL/min

A técnica de deposição Spray-pirólise é uma técnica recente para a produção de filmes finos de CeO_2 , existindo poucos trabalhos referentes a esta técnica na literatura. Os trabalhos encontrados na literatura, geralmente, apresentam poucas propriedades analisadas, ou seja, autores que analisam as propriedades estruturais e morfológicas não analisam as propriedades óticas e elétricas, ocorrendo também o inverso. Isso dificulta possíveis comparações entre os filmes obtidos sob diferentes condições de processamento. O presente trabalho buscou analisar diversas propriedades e as possíveis influências de alguns dos parâmetros de deposição nas mesmas, para que futuros trabalhos tenham seus dados como fundamentos. Além de procurar obter filmes com as seguintes propriedades: transmitância ótica maior que oitenta por cento (80%) na faixa do visível, energia de ativação menor que a unidade, boa aderência ao substrato e filmes densos, ou seja, propriedades que possibilitem aplicações dos mesmos em dispositivos eletrocromicos, sensores de gás, sensores de umidade e eletrólitos de pilhas a combustível, etc.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

Os filmes finos de CeO_2 foram depositados por Spray-pirólise em substrato de vidro e os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos em função das características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram, sobretudo a obtenção de filmes transparentes com boa aderência ao substrato e homogeneidade na espessura. A seqüência da metodologia empregada na produção dos filmes de CeO_2 bem como a metodologia empregada na caracterização ótica, elétrica, estrutural e morfológica desses filmes é apresentada através do Fluxograma da figura (3.1).

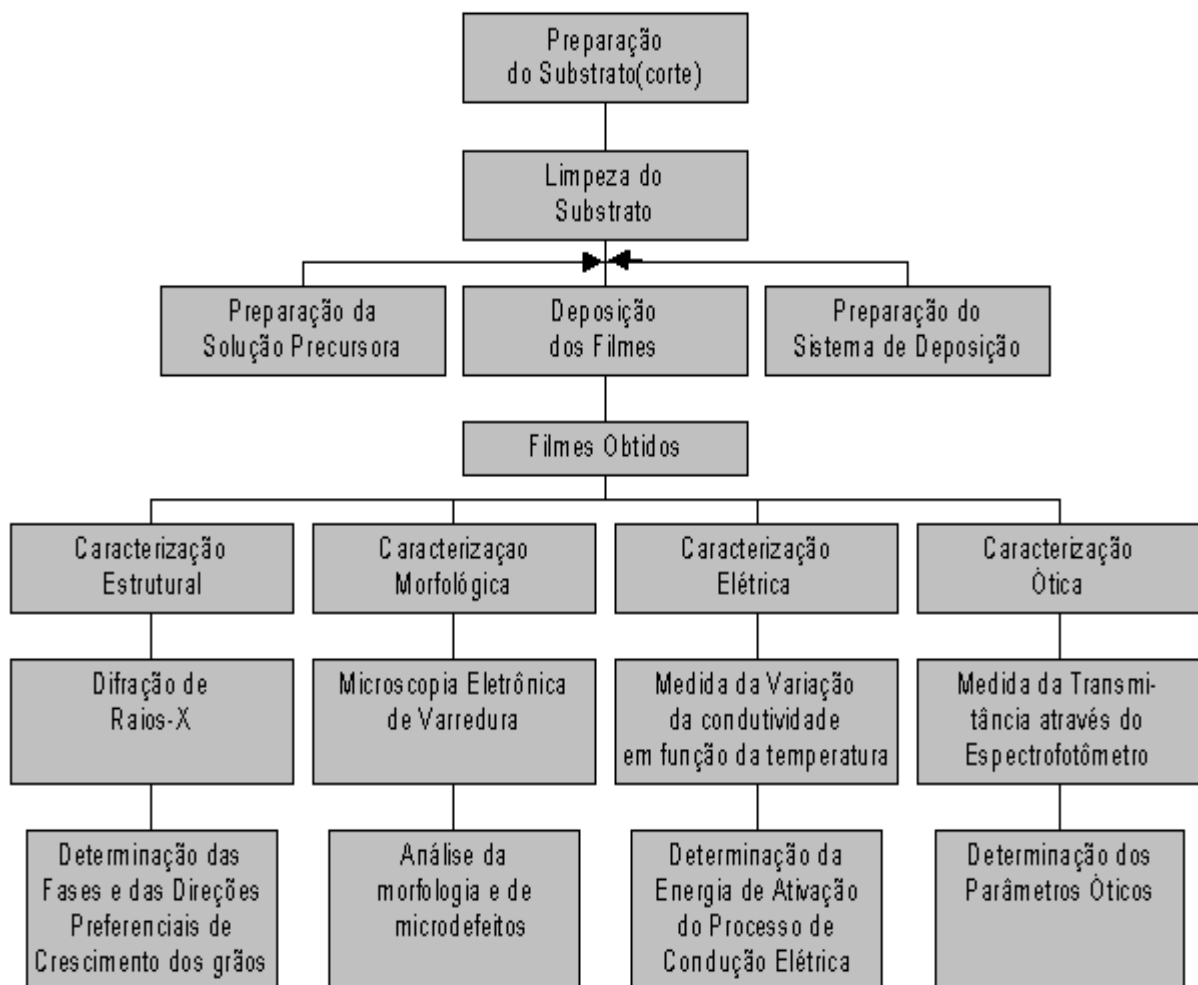


Figura (3.1) – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes finos de CeO_2 .

3.1.1 – Preparação e limpeza dos substratos

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram lâminas de vidro com dimensões de 2 cm por 1 cm, conforme necessário para a realização das medidas de transmitância. Os cortes foram realizados utilizando-se um diamante de corte. Após o corte, as lâminas foram limpas de acordo com a seqüência de procedimentos abaixo:

- Lavagem com água deionizada e detergente neutro;
- Em um porta substratos apropriado, as lâminas foram submetidas à fervura em água deionizada durante 30 min;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas foram resfriadas e colocadas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultra-som durante 15 min;
- A secagem das lâminas foi feita por sopro de ar comprimido filtrado ou nitrogênio gasoso comercial.

3.1.2 – Preparação da solução precursora

Para a preparação da solução precursora na produção de filmes finos de óxido de cério (CeO_2) foi usada inicialmente uma solução de cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), com 99,999% de pureza, diluído em água deionizada e álcool isopropílico na proporção de três partes de álcool para uma parte de água (3:1), nas concentrações de 0,025 e 0,05 M. Porém verificou-se logo nas primeiras deposições que concentrações de 0,05 M eram muito altas e conseqüentemente, geravam filmes muito espessos, os quais não eram de interesse, pois possuíam transmitância praticamente nula. Sendo assim, a concentração adotada para a produção de todos os outros filmes foi de 0,025 M.

3.1.3 – Deposição dos filmes

Neste trabalho foi utilizado o sistema de deposição Spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF, com o objetivo de se produzir filmes finos de óxido de cério (CeO_2). O diagrama esquemático deste sistema é apresentado na figura (3.2).

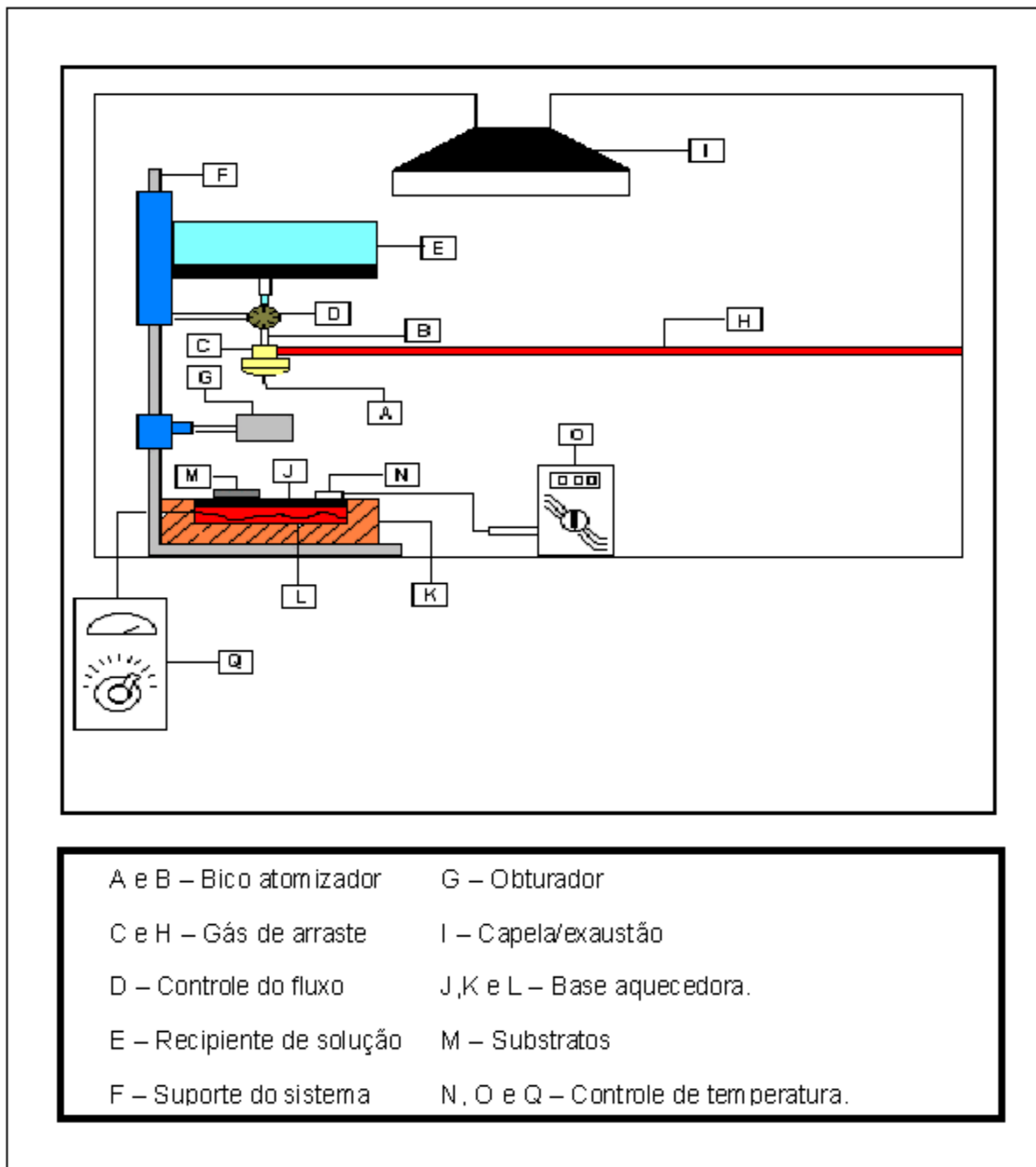


Figura (3.2) – Diagrama esquemático do sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF.

No recipiente (E) é colocada a solução precursora. Através da válvula (D) pode-se controlar o fluxo de solução, que é admitida no bico atomizador (A) pela sua entrada superior (B). Através da entrada (C), o bico atomizador recebe um fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de gás nitrogênio comercial (H) ou de uma linha de ar comprimido.

Após passar por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor), a solução precursora recebe o impacto de um fluxo de gás em alta velocidade. Forma-se então um spray cônico, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que desce verticalmente atingindo o substrato (M) colocado sobre uma base aquecedora (J).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada, movendo-se o conjunto recipiente, válvula e bico atomizador ao longo do suporte (F). A interrupção e liberação da passagem do spray para o substrato são feitas pelo posicionamento adequado de um obturador (G).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato, dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência. O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio.

O controle da temperatura é realizado através de ajustes na fonte AC (Q) regulável. A monitoração da temperatura é feita através de um termopar (N) do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um milivoltímetro digital (O). Todo o processo de deposição de filmes finos ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I).

Para a deposição dos filmes de CeO_2 foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Temperatura de substrato - 300, 350, 400, 450 e 500°C
- Concentração da solução - 0,025 M
- Pressão do gás de arraste - 1,5 Kgf/cm²
- Tempo de deposição - 2 – 30 min
- Distância bico atomizador e substrato - 30 cm
- Fluxo da solução - 2 mL/min

O fluxo de solução inicialmente adotado para as deposições foi de 5 mL/min. Porém, os filmes obtidos com tal fluxo de deposição apresentavam-se muito espessos e opacos, ou seja, com os mesmos problemas encontrados quando se utilizou uma concentração de 0,05 M. Com o objetivo de obter filmes menos espessos e com boa transmitância o fluxo de solução foi reduzido para 2 mL/min.

3.2 – Caracterização dos filmes de CeO₂

3.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica

A caracterização estrutural visou identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de CeO₂, identificando também a orientação preferencial de crescimento dos grãos para diversas temperaturas de deposição. A técnica utilizada para este fim foi a difração de raios-X.

Os parâmetros usados na análise por raios-X foram:

- Faixa de varredura = 20 – 70°
- Velocidade de Varredura = 0,2500 (graus/min)
- Passo = 0,0200 (graus)
- Tempo em cada theta = 4,80 (s)

A caracterização morfológica teve como objetivo analisar a morfologia e os microdefeitos dos filmes finos de CeO₂. Sendo também empregado na determinação, aproximada, da espessura e na verificação da porosidade aparente dos filmes. O microscópio eletrônico de varredura de marca Zeiss, modelo DSM 962, disponível no CBB/UENF foi o aparelho usado para tais análises.

3.2.2 – Tratamento térmico

O tratamento térmico dos filmes foi realizado em atmosfera oxidante (ar livre), na temperatura de 500°C, durante 1h. O objetivo do tratamento térmico foi identificar a influência do mesmo nas propriedades elétricas, estruturais e morfológicas dos filmes.

3.2.3 – Caracterização ótica

A caracterização ótica, que consiste na avaliação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz), visou a determinação dos parâmetros óticos. A medida do espectro de transmitância ótica dos filmes finos de CeO₂ foi realizada pelo espectrofotômetro de feixe duplo modelo SPEKORD M500 UV-VIS disponível no CBB/UENF.

Um espectrômetro é um instrumento que dispõe de um sistema ótico que provoca a dispersão da radiação eletromagnética incidente e, através dele, pode-se medir a radiação transmitida em um certo comprimento de onda da faixa espectral.

Um fotômetro destina-se a medir a intensidade da radiação transmitida em função do comprimento da onda de excitação. O conjunto de espectrômetro e fotômetro (espectrofotômetro) pode gerar um sinal, que é a diferença entre a radiação transmitida por um material, tomado como referência, e a radiação transmitida pela amostra analisada em certo comprimento de onda. A figura (3.3) mostra um diagrama esquemático de blocos, representando o esquema de funcionamento de um espectrofotômetro.

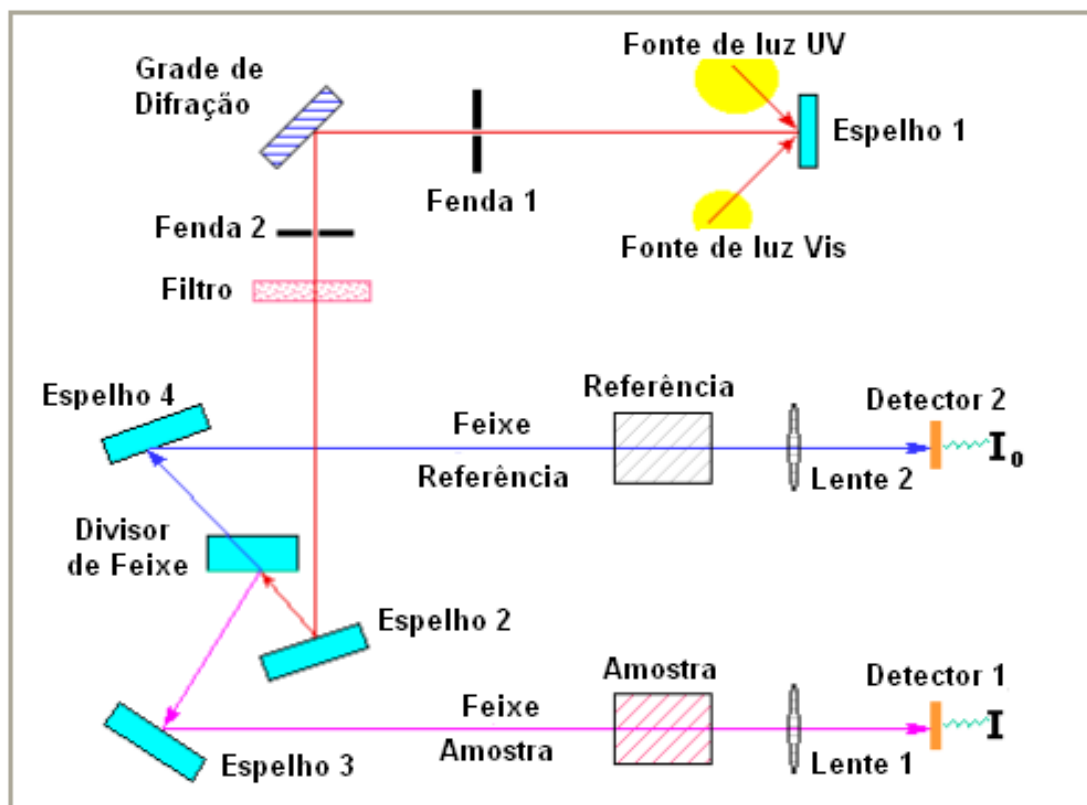


Figura (3.3) – Diagrama de blocos representado o esquema de funcionamento do espectrofotômetro modelo SPECORD M500 VIS-UV disponível no CBB/UENF.

Para o cálculo do “gap” ótico dos filmes foi utilizado o seguinte procedimento:

- I. Primeiramente obteve-se o espectro de transmitância dos filmes, conforme exemplificado na figura (3.4).

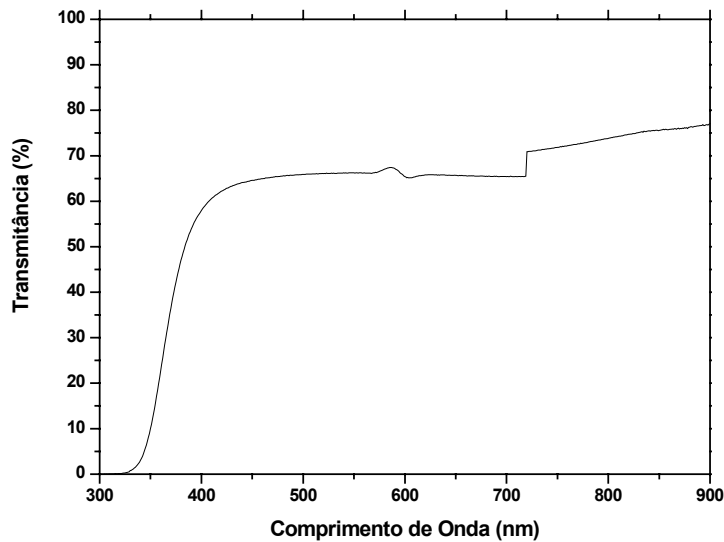


Figura (3.4) – Espectro de transmitância de um filme fino de CeO_2 depositado por Spray-pirólise.

Sendo a transmitância (T) dada por:

$$I/I_0 = T = \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde I é a intensidade da radiação incidente que passa pelo filme, I_0 é a intensidade da radiação emitida, sendo I/I_0 a transmitância (T), α é o coeficiente de absorção e t a espessura do filme. Trabalhando a expressão a fim de determinar o coeficiente de absorção (α), tem-se:

$$T = \exp(-\alpha t) \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$\ln T = \ln(\exp(-\alpha t)) \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$-\alpha = 1/t (\ln T) \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\alpha = 1/t (\ln 1/T) \quad \text{Eq. 3.5}$$

II. Depois de obtido os valores de α (coeficiente de absorção) foi traçada a curva de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$, considerando que os filmes apresentam “gaps” de transição direta (maiores detalhes podem ser encontrados no item 2.3.2). Através da extrapolação da curva obtém-se os valores dos “gaps” óticos dos filmes, conforme exemplificado na figura (3.5).

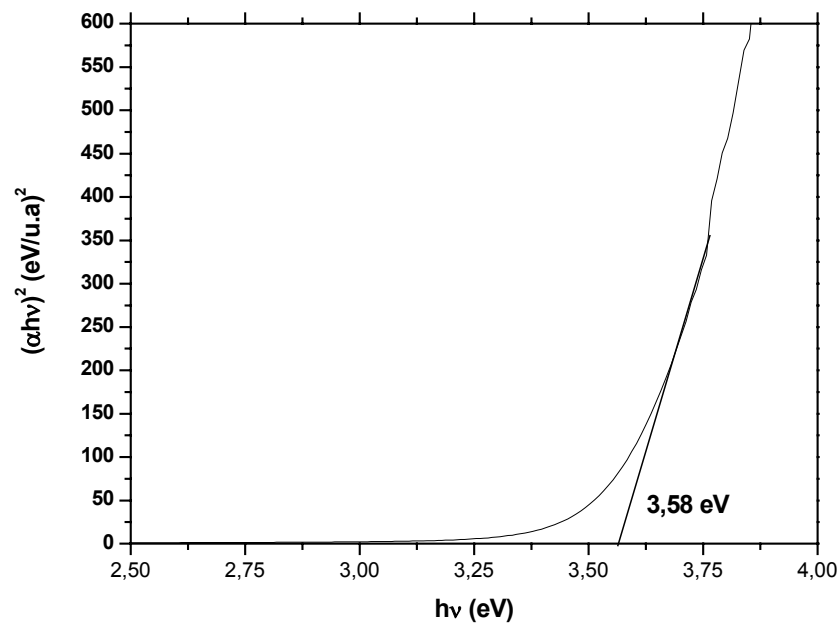


Figura (3.5) – Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de um filme fino de CeO_2 depositado por Spray-pirólise.

Deve-se salientar que o desconhecimento da espessura de um determinado filme não influencia no cálculo do seu “gap” ótico. Conforme é mostrado, matematicamente, logo a seguir:

Conforme a equação 3.5, o coeficiente de absorção (α) é dado por:

$$\alpha = 1/t (\ln 1/T)$$

ou

$$\alpha = -2,3/t (\log T)$$

Eq. 3.6

Onde o termo $(\log T)$ é chamado de absorbância (A), logo:

$$\alpha = -2,3.(A/t)$$

Eq. 3.7

O valor do “gap” ótico é determinado para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (partindo-se da equação 2.1: $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$, apresentada no capítulo 2), ou seja, o ponto em que a extrapolação da reta corta o eixo horizontal $(h\nu)$. Substituindo o valor de α da equação 3.4 na equação 2.1, fica:

$$\frac{(5,29A^2)(h\nu)^2}{Bt^2} = (h\nu - E_g) = 0 \quad \text{Eq. 3.8}$$

OU

$$(5,29A^2)(h\nu)^2 = Bt^2(h\nu - E_g) = 0 \quad \text{Eq. 3.9}$$

Transformando a equação 3.9 numa função linear, fica:

$$Y = Bt^2h\nu - Bt^2E_g \quad \text{Eq. 3.10}$$

Onde Bt^2 é o coeficiente angular e Bt^2E_g é o coeficiente linear. O valor de B é sempre constante, já o valor de t (espessura) varia de um filme para outro. Mas para um filme específico o valor de t não varia com a variação de $(h\nu)$. Logo, quando $y = 0$, tem-se $h\nu = E_g$. O fato crucial é que E_g sempre terá o mesmo valor independente do valor do coeficiente angular (Bt^2). Sendo assim, fica demonstrado que para se calcular E_g (“gap” ótico de um filme) não é preciso se conhecer a espessura deste filme. A figura (3.6) mostra um exemplo do cálculo do “gap” ótico para um determinado filme considerando duas espessuras diferentes para o mesmo, 500 ou 800 nm.

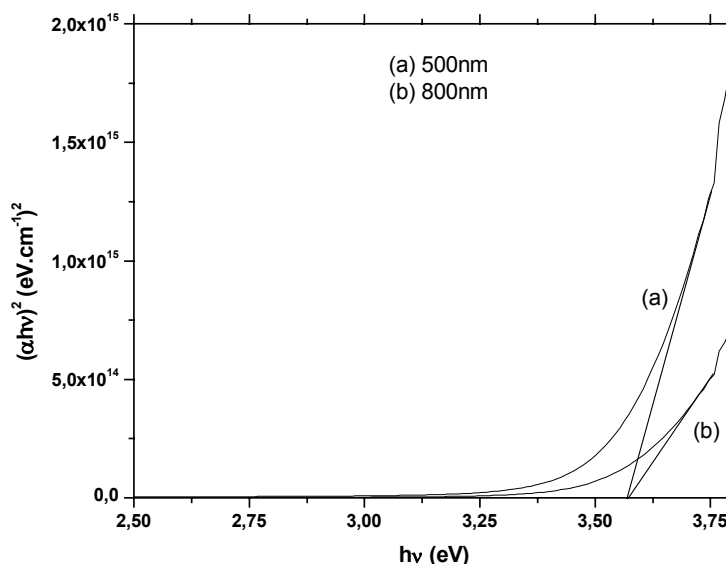


Figura (3.6) – Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ de um filme fino de CeO_2 depositado por Spray-pirólise. As extrapolações das curvas (a) e (b) mostram que para o cálculo do “gap” ótico de um determinado filme não é preciso conhecer a espessura do mesmo.

3.2.4 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica se refere à medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica. No presente trabalho foi verificada a influência da temperatura de deposição e do tratamento térmico na condutividade e energia de ativação dos filmes.

A medição da condutividade elétrica foi feita, utilizando-se de um ohmímetro, um termopar tipo K, fios de cobre, um multímetro em escala de temperatura, uma chapa aquecedora, cola de prata e um programa gráfico de computador para apresentação gráfica e tratamento de dados.

A amostra (filme) foi colocada sobre uma chapa aquecedora, cuja temperatura foi monitorada por um termopar ligado ao multímetro na escala de temperatura. Logo em seguida foram estabelecidos os contatos através de fios de cobre utilizando-se uma solução de prata condutora e conectando-se as outras extremidades dos fios a um ohmímetro.

As medidas de resistência foram realizadas a partir de uma temperatura de 500°C em intervalos decrescentes de 50°C até um valor de 100°C. Os dados obtidos foram transferidos para um software específico, construindo-se então a curva de $\ln \sigma \times 1/T$. E a partir da curva obteve-se a energia de ativação, tendo como base a equação 2.6.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (Q/k).(1/T) \quad \text{Eq. 3.11}$$

$$y = b - (Q/k).(1/T) \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$a = - (Q/k) \text{ ou } Q = -a.k \quad \text{Eq. 3.13}$$

Onde Q é a energia de ativação, b é uma constante (coeficiente linear da reta), a é o coeficiente angular da reta e k é a constante de Boltzmann.

CÁPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização ótica, elétrica, estrutural e morfológica de filmes finos de dióxido de cério (CeO_2), obtidos pela técnica de deposição Spray-pirólise.

4.2 – Influência da temperatura e do tempo de deposição na transmitância dos filmes finos de CeO_2

Inicialmente foi estudada a influência da temperatura de deposição na variação da transmitância ótica para filmes de CeO_2 intrínsecos. Os filmes foram depositados com uma concentração de 0,025 M e um fluxo de solução de 2 mL/min.

Como esperado, a transmitância ótica dos filmes depositados aumenta com o aumento da temperatura de substrato (temperatura de deposição), conforme pode ser visto na figura (4.1) para filmes depositados durante dez minutos. Este fato está relacionado a um decréscimo na espessura do filme, aonde a quantidade efetiva de partículas que chegam ao substrato diminui com o progressivo aumento da temperatura de deposição. Pois em temperaturas mais elevadas o número de partículas que se desprendem do substrato, por evaporação, torna-se maior.

Deve-se salientar que as ondulações ocorridas em 585 e 605 nm, aproximadamente, não são variações características do espectro dos filmes, mas sim, erros referentes ao próprio aparelho usado nas medidas. Uma outra alteração do espectro pode ser percebida em aproximadamente 720nm, a qual se deve a troca de lâmpada em operação no aparelho.

Um outro fato que pode ser observado na figura (4.1) está relacionado à não absorção total do feixe incidente na faixa de 300 a aproximadamente 350 nm para filmes depositados a temperaturas maiores que 350°C. Nessa faixa todos os filmes deveriam apresentar uma absorção de 100%, tendo, conseqüentemente sua borda de absorção partindo do zero. Acredita-se que tal fato está relacionado a defeitos na formação dos filmes, com uma possível falha do filme em determinadas regiões, o que permitiria que uma pequena parte do feixe incidente seja relevantemente transmitido.

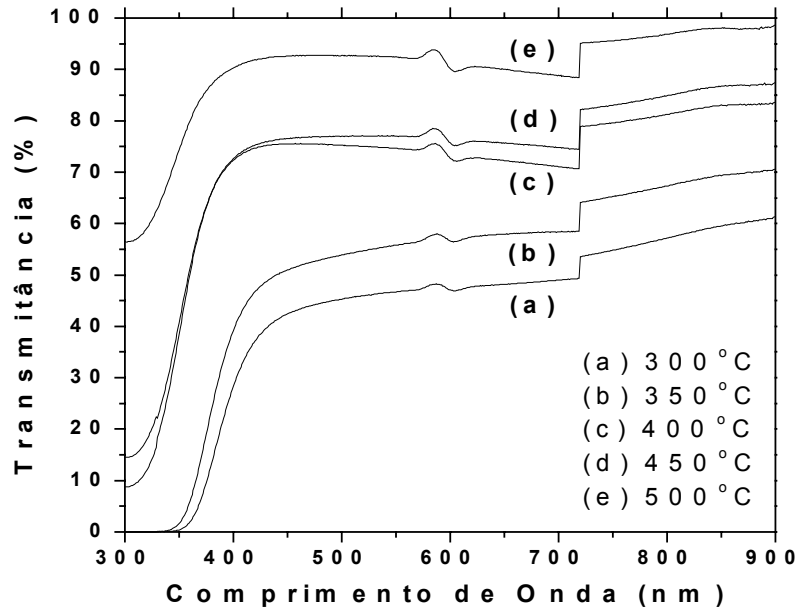


Figura (4.1) – Variação do espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO_2 depositados por Spray-pirólise em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos com uma concentração de 0,025 M e um fluxo de solução de 2 mL/min.

Tendo em vista o que foi mencionado acima não é adequado dizer que o “gap” ótico de tais filmes é maior que 4,13 eV (300 nm). Acreditando-se que a transmitância neste ponto só não é zero devido a uma não uniformidade do filme (regiões com falha de crescimento). Portanto, não é correto dizer que para algum comprimento de onda menor que 300nm o espectro irá cruzar o eixo horizontal, tendo assim, sua borda de absorção partindo do zero. A figura (4.2) exemplifica o fato anteriormente mencionado mostrando a extrapolação da curva da transmitância (pontilhado na cor preta) para um filme depositado a 400°C durante 10 minutos. A figura (4.2) mostra também, o espectro da transmitância do substrato (vidro) em relação ao ar.

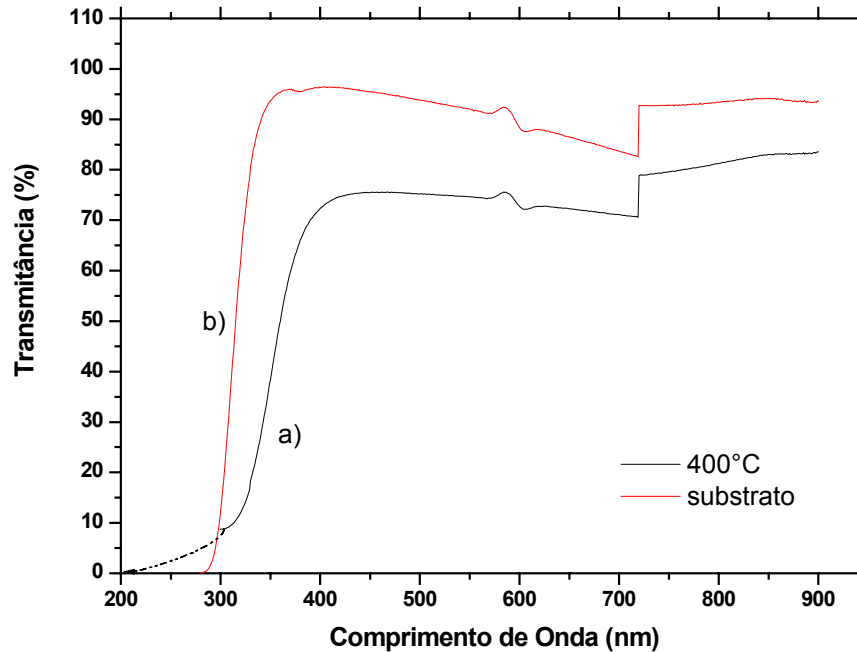


Figura (4.2) – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda. Onde, a) é a transmitância do filme e b) a transmitância do substrato em relação ao ar.

Na tentativa de mostrar que o fato da borda de absorção dos filmes não iniciar do zero, esta relacionado com a existência de falhas no filme, foram feitas deposições mais longas para que as falhas pudessem ser recobertas por outras camadas. Tal fato foi considerado aceitável, pois os filmes depositados em temperaturas de 300° e 350°C, cujas espessuras eram maiores, apresentaram-se com a borda de absorção partindo do zero. Como pode ser visto na figura (4.3) o mesmo ocorreu para filmes depositados em temperaturas maiores que 350°C, quando depositados em intervalos de tempo maiores. Porém, para grandes intervalos de tempo de deposição, as amostras se mostraram muito espessas e conseqüentemente com baixa transmitância.

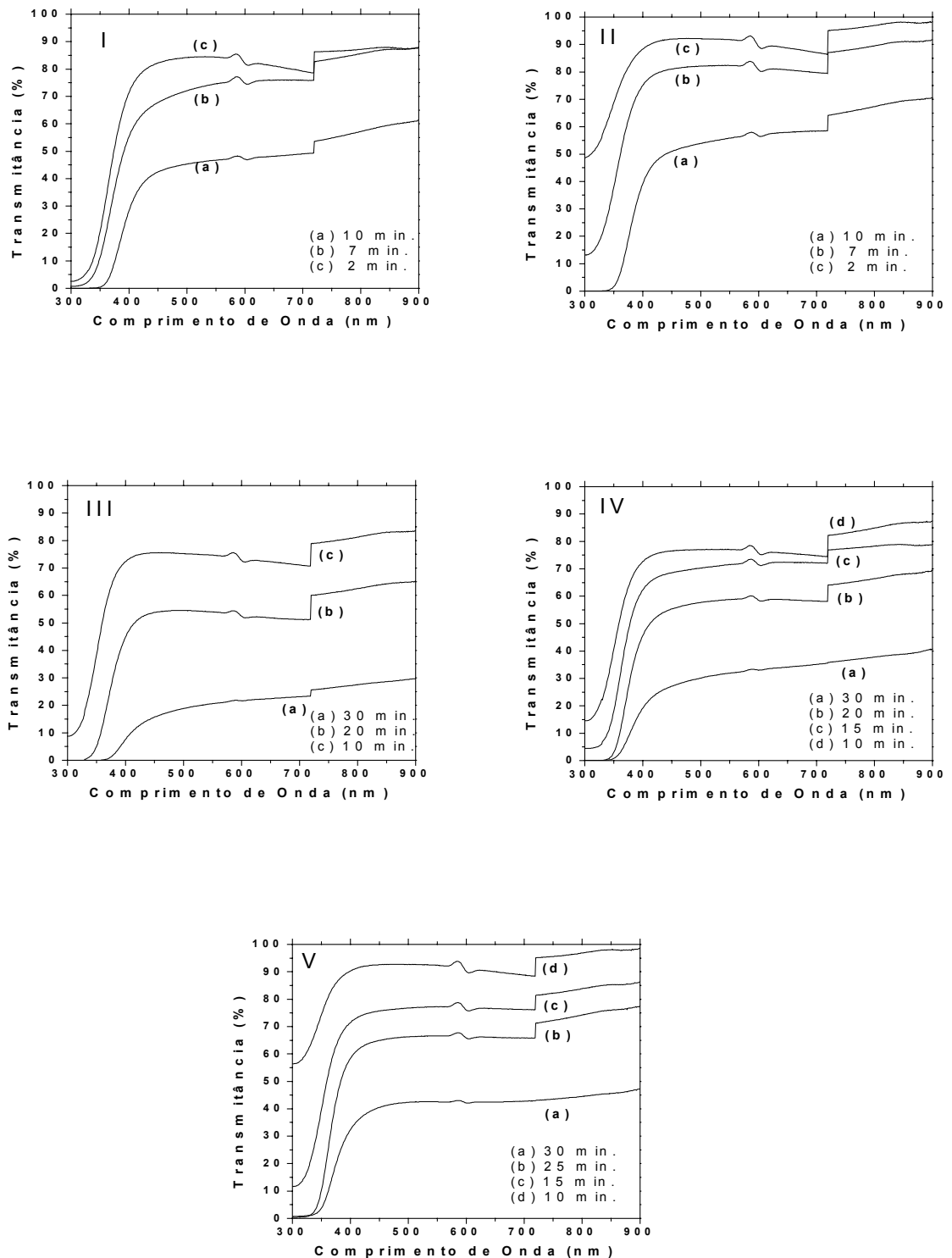


Figura (4.3) – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO₂ depositados por Spray-pirólise. As figuras I, II, III, IV e V são para filmes depositados em temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente.

O espectro de transmitância dos filmes depositados em temperaturas entre 300 e 500°C, cuja borda de absorção parte do zero é apresentado na figura (4.4).

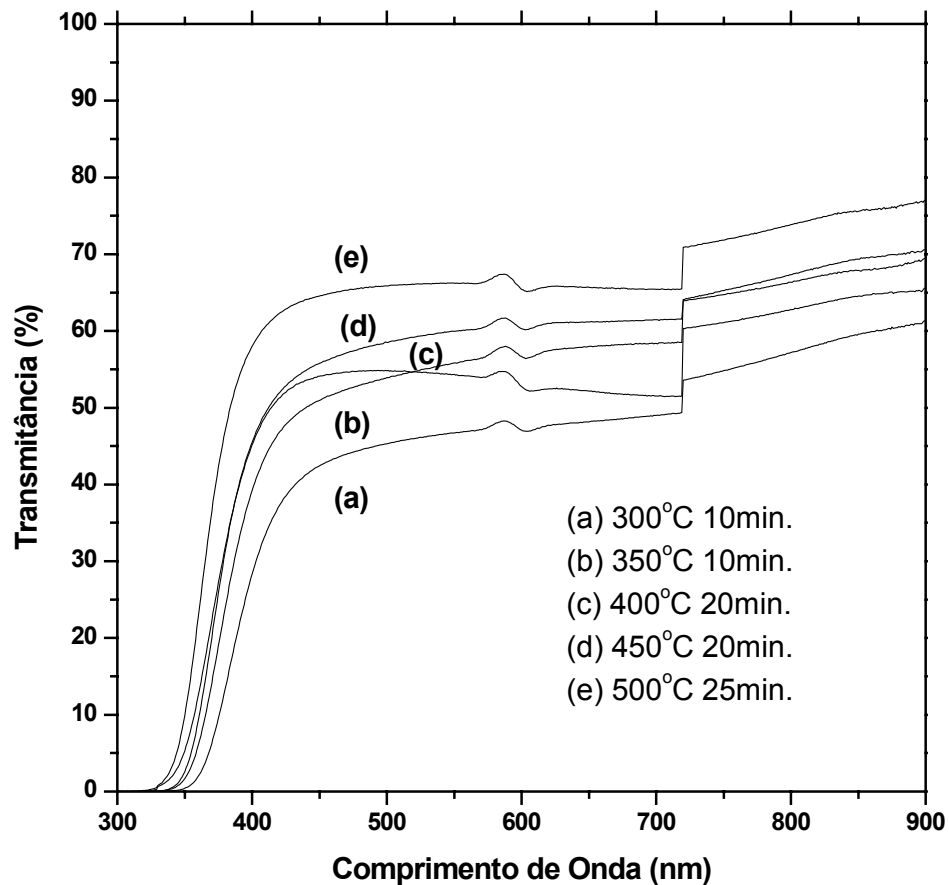


Figura (4.4) – Espectro da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de CeO_2 depositados por Spray-pirólise. As curvas (a), (b), (c), (d) e (e) são para filmes depositados em 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente.

Deve-se observar que as curvas apresentadas na figura (4.4) são de filmes obtidos com o menor intervalo de tempo necessário para que a borda de absorção inicie-se do zero. Além disso, pode-se observar na figura (4.4) que a transmitância dos filmes continuou a aumentar com o aumento da temperatura de deposição, mesmo, para filmes depositados em intervalos de tempo mais longos, como os filmes depositados durante 25 minutos a 500°C.

4.3 – Cálculo do “gap” ótico

O “gap” ótico dos filmes foi calculado a partir da extrapolação da curva de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$, considerando que os “gaps” são de transições diretas. O “gap” ótico dos filmes foi calculado a partir das curvas de transmitância apresentadas na

figura (4.4), utilizando-se os valores do coeficiente de absorção obtidos por meio da equação 3.4, onde, $\alpha = -2,3/t (\log T)$.

A figura (4.5) mostra que o “gap” ótico dos filmes aumentou com o aumento da temperatura de deposição. Porém, essa variação no “gap” pode ser considerada, relativamente, baixa, uma vez que a reflectância dos filmes foi desprezada, gerando possíveis desvios nos valores dos “gaps” calculados. Porém, o “gap” dos filmes pode ter aumentado devido a uma melhora estrutural, ou seja, menor quantidade de defeitos, sendo os últimos responsáveis por estados intermediários de energia entre as bandas de valência e de condução ou banda proibida.

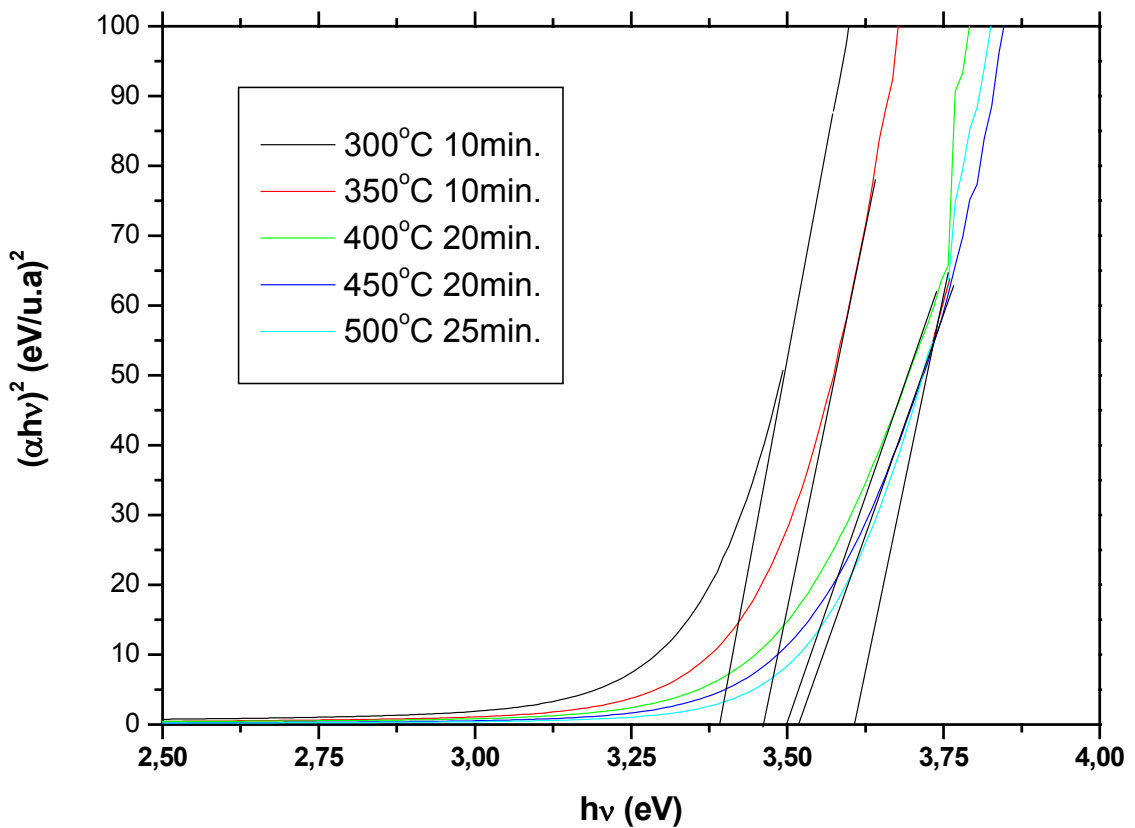


Figura (4.5) – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para cálculo do “gap” ótico de filmes finos de CeO_2 . As curvas mostram a dependência do “gap” com a temperatura de deposição.

Contudo, filmes muito espessos apresentaram valores menores de “gap” ótico, provavelmente, devido os mesmos apresentarem maiores erros relativos ao fato da reflectância não ter sido considerada.

A tabela 4.I apresenta os valores dos “gaps” óticos dos filmes de CeO₂. Os “gaps” foram calculados a partir das curvas de transmitância apresentadas na figura (4.4). Conforme já mencionado há uma pequena variação no “gap” ótico com o aumento da temperatura de deposição. Mas, os valores encontrados estão em bom acordo com os reportados na literatura, onde os mesmos variam entre 3,53 e 3,60 eV [Elidrissi, B. et. al., 2000], chegando até a 3,65 eV [Porqueras, I. et al., 2003].

Tabela 4.I – Tabela apresentando os valores dos “gaps” ótico para filmes finos de CeO₂ depositados em diferentes temperaturas.

Temperatura de deposição	“Gap” Ótico
300°C	3,40 eV
350°C	3,48 eV
400°C	3,50 eV
450°C	3,54 eV
500°C	3,58 eV

A figura (4.6) mostra como a absorbância dos filmes foi afetada pela temperatura de deposição dos mesmos. Deve-se observar que os filmes com maior espessura apresentam uma maior faixa de absorção, que vai de 300 a aproximadamente 380 nm para filmes depositados a 300°C, contra 300 a aproximadamente 350 nm para filmes depositados a 500°C. Isso pode explicar o fato dos filmes depositados a 300°C apresentarem menor “gap” ótico, pois os mesmos absorvem em intervalos que apresentam maior comprimento de onda.

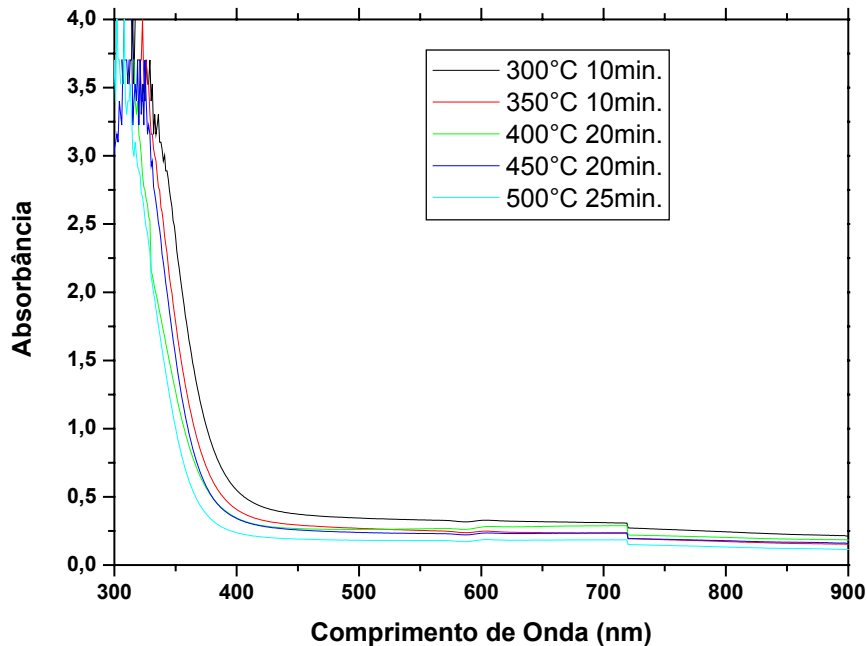


Figura (4.6) – Gráfico da absorbância versus comprimento de onda para filmes de CeO₂ depositados por Spray-pirólise.

4.4 – Propriedades elétricas dos filmes de CeO₂

O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes foi obtido medindo-se a variação da condutividade elétrica em função da temperatura. Porém, deve-se observar que a condutividade real dos filmes não foi calculada devido o desconhecimento da espessura dos mesmos. Logo, os valores apresentados no eixo das ordenadas nas figuras (4.7) e (4.8), se referem ao logaritmo neperiano do inverso da resistência. Onde b é uma constante referente à geometria do filme, ou seja, b é igual a distância entre os contatos dividido pela área de contato.

Pode-se observar por meio das figuras (4.7) e (4.8) que a condutividade dos filmes variou muito pouco com o aumento da temperatura de deposição dos mesmos, tanto para os filmes como depositados como para os filmes termicamente tratados. Pode-se observar também, que a condutividade elétrica dos filmes como depositados e dos filmes termicamente tratados, quando comparadas entre si, apresentaram diferenças insignificantes. A energia de ativação dos filmes também apresentou pouca variação com o aumento da temperatura de deposição. Resultados bem próximos foram obtidos para os filmes como depositados e para os

filmes termicamente tratados. A tabela 4.II apresenta os valores médios (para cada temperatura de deposição) encontrados para a energia de ativação dos filmes como depositados, calculados a partir das curvas apresentadas na figura (4.9).

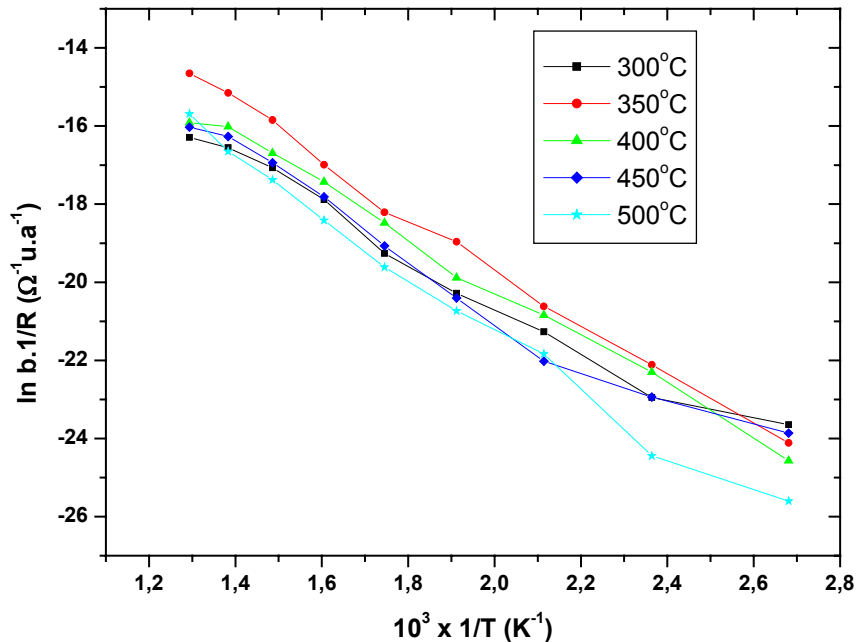


Figura (4.7) – Gráfico da condutância elétrica versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos.

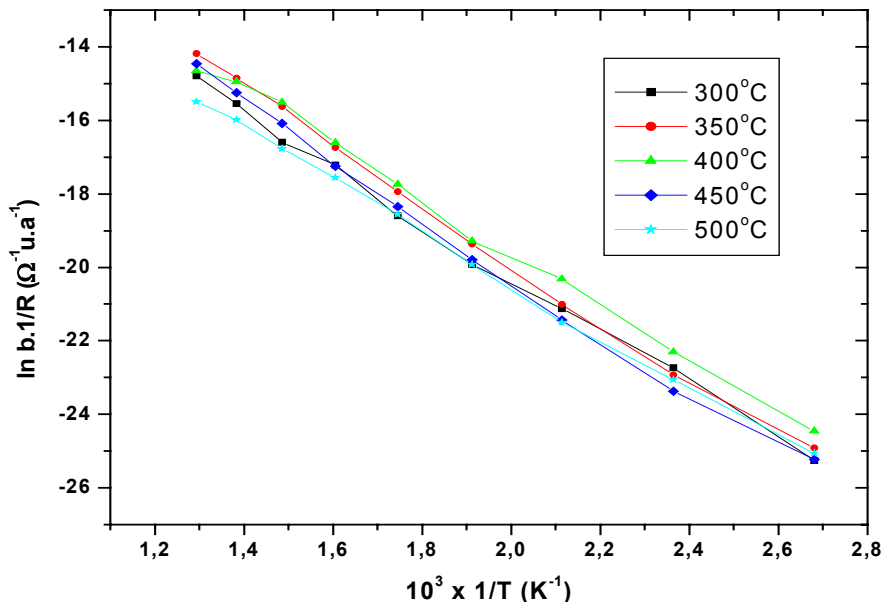


Figura (4.8) – Gráfico da condutância elétrica versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos. Os filmes foram tratados termicamente a 500°C durante 1h.

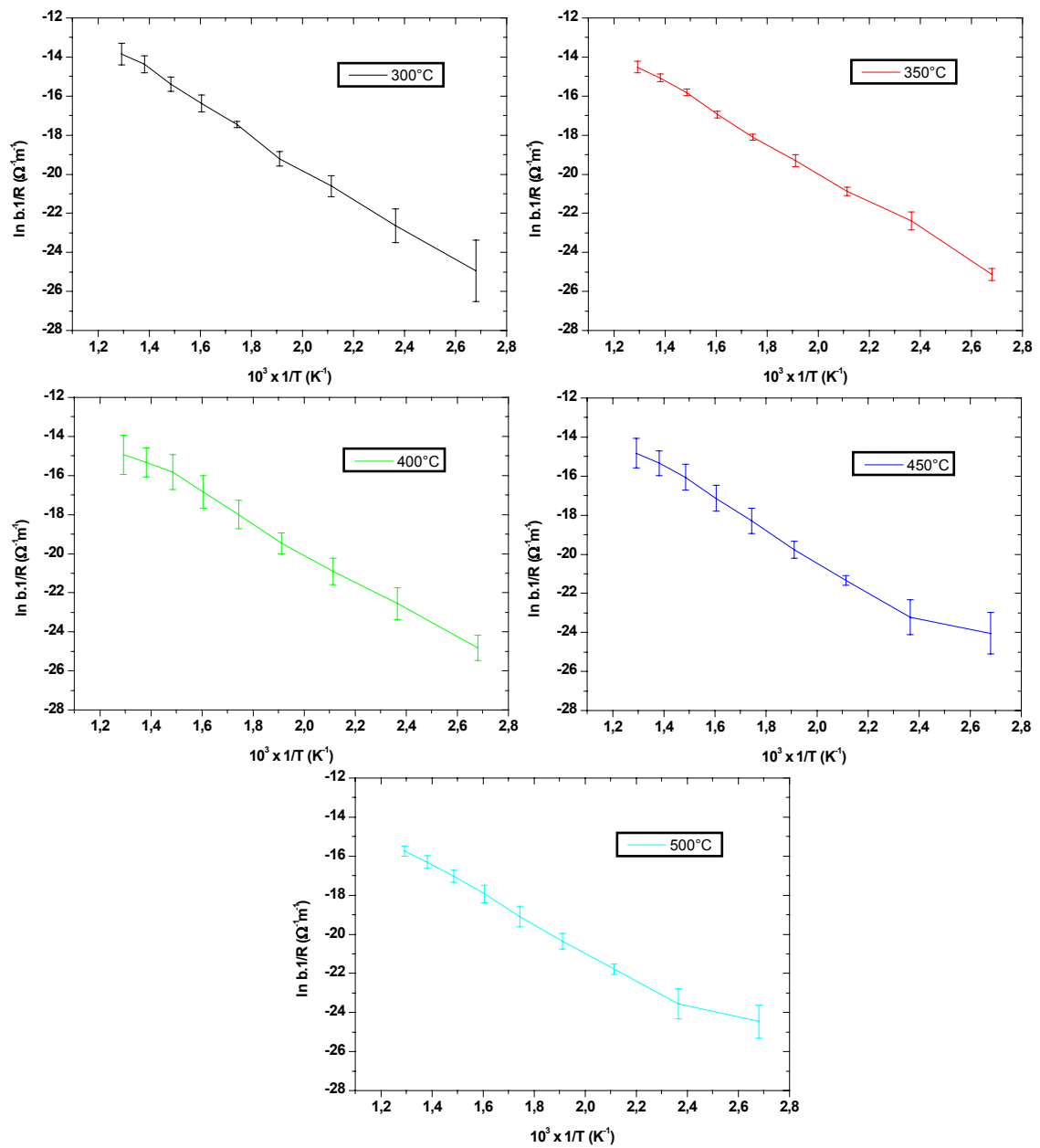


Figura (4.9) – Gráfico da condutividade elétrica média versus o inverso da temperatura de filmes finos de CeO_2 depositados por Spray-pirólise durante 10 minutos.

Tabela 4.II – Tabela apresentando os valores da energia de ativação média (para cada temperatura de deposição) para os filmes finos de CeO₂ como depositados.

Temperatura de deposição (°C)	Energia de ativação média para filmes como depositados (eV)
300	0,72
350	0,67
400	0,64
450	0,70
500	0,64
Média	0,67 ± 0,03

O fato dos valores da energia de ativação dos filmes ficar flutuando pode estar relacionado às características da banda de estados permitidos ou aspectos de não uniformidade estrutural dos filmes. Acredita-se que essa energia esteja relacionada com a existência de vacâncias de oxigênio, pois os valores concordam com os valores encontrados para difusão de vacâncias de oxigênio em óxidos do tipo fluorita.

4.5 – Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de CeO₂

De acordo com as micrografias obtidas por MEV foi possível observar uma provável formação de defeitos no crescimento dos filmes, os quais não foram identificados. As micrografias apresentadas na figura (4.10) obtidas com o aumento de duzentas vezes, mostram que apesar de conter defeitos a estrutura do filme é bem homogênea.

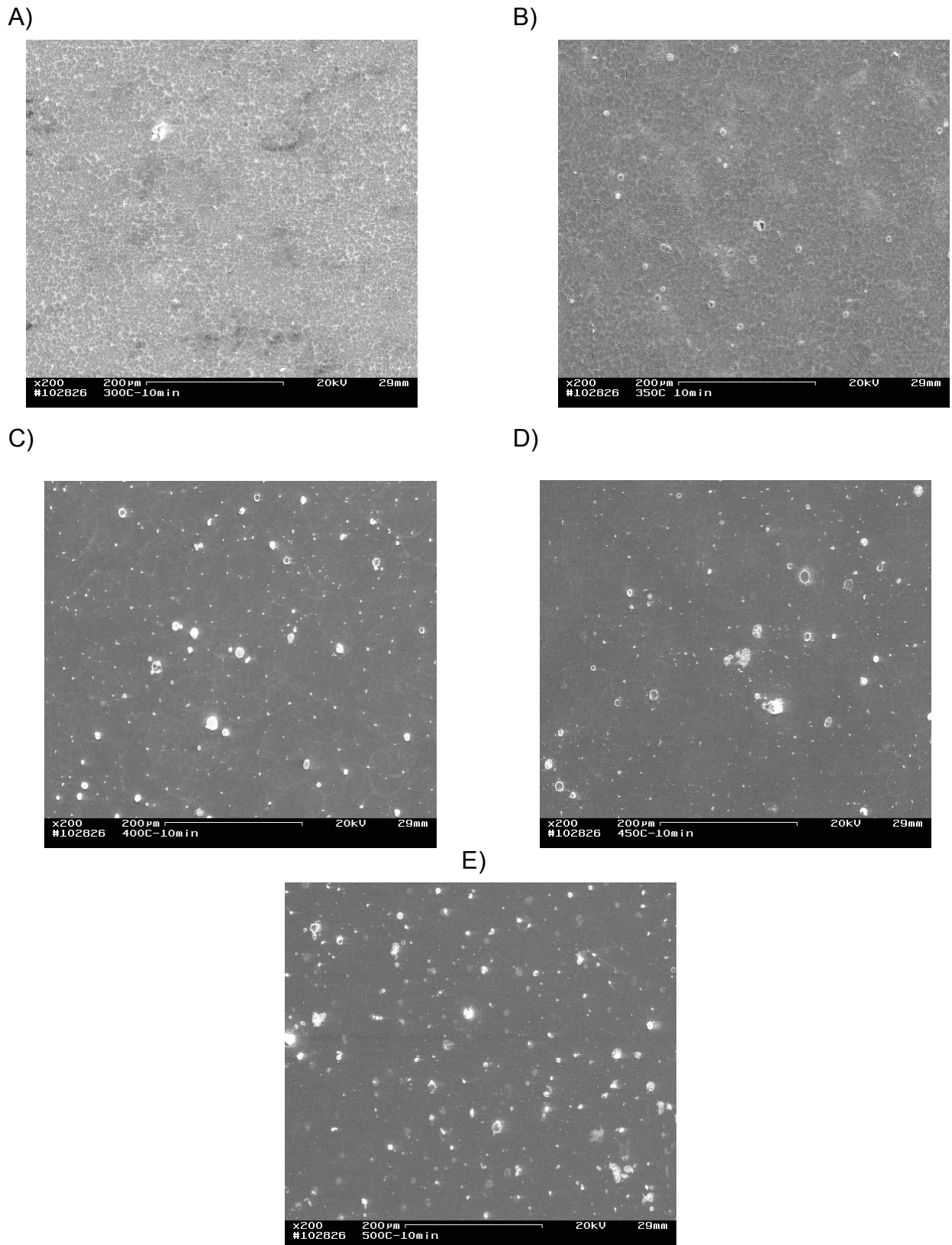


Figura (4.10) – As micrografias de topo A), B), C), D) e E), obtidas por MEV, são de filmes finos de CeO₂, depositados por Spray-pirólise, durante 10 minutos, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. O aumento usado foi de duzentas vezes (200x).

Pode-se observar nas micrografias apresentadas na figura (4.10) que o número de defeitos, geralmente, aumenta com o respectivo aumento da temperatura de deposição dos filmes. Os mesmos filmes apresentados na figura (4.10), fotografados com aumento de três mil vezes, são apresentados na figura (4.11), onde pode ser observado maiores detalhes de sua microestrutura.

Conforme mostrado nas micrografias apresentadas na figura (4.11), os filmes depositados nas temperaturas de 300 e 350°C apresentaram trincas, provavelmente devido à espessura dos mesmos ser suficiente para fazer com que eles comecem a se desprender do substrato devido a tensões internas. Nas temperaturas de 400, 450 e 500°C os filmes apresentam uma superfície de aspecto contínuo e com defeitos, onde os últimos aparecem com contraste branco nas micrografias. Além disso, foi possível verificar a presença de pequenos cristais na estrutura de todos os filmes, independentemente da temperatura de deposição, os quais podem ser vistos nas micrografias da figura (4.11), com exceção da foto (B).

Um outro tipo de defeito do filme pode ser visto na parte inferior esquerda da foto (D) da figura (4.11). Tal defeito parece explicar o fato das curvas de transmitância, para amostras menos espessas, não apresentarem a absorção esperada na faixa de comprimento de onda de 300 à 350 nm. Estes filmes apresentam buracos que devido a pouca espessura do filme podem alcançar o substrato, permitindo a passagem de uma pequena quantidade de luz. Este tipo de defeito se encontra presente apenas nas amostras depositadas em temperaturas de substrato de 400 a 500°C para tempos de deposição inferiores a 10 minutos, apesar de somente a micrografia do filme depositado a 450°C estar mostrando tal defeito.

O defeito que provavelmente permite que parte da luz atravesse o filme, ocasionando uma elevação da sua transmitância ótica, é apresentado na figura (4.12), onde o filme foi depositado a 500°C durante 10 minutos.

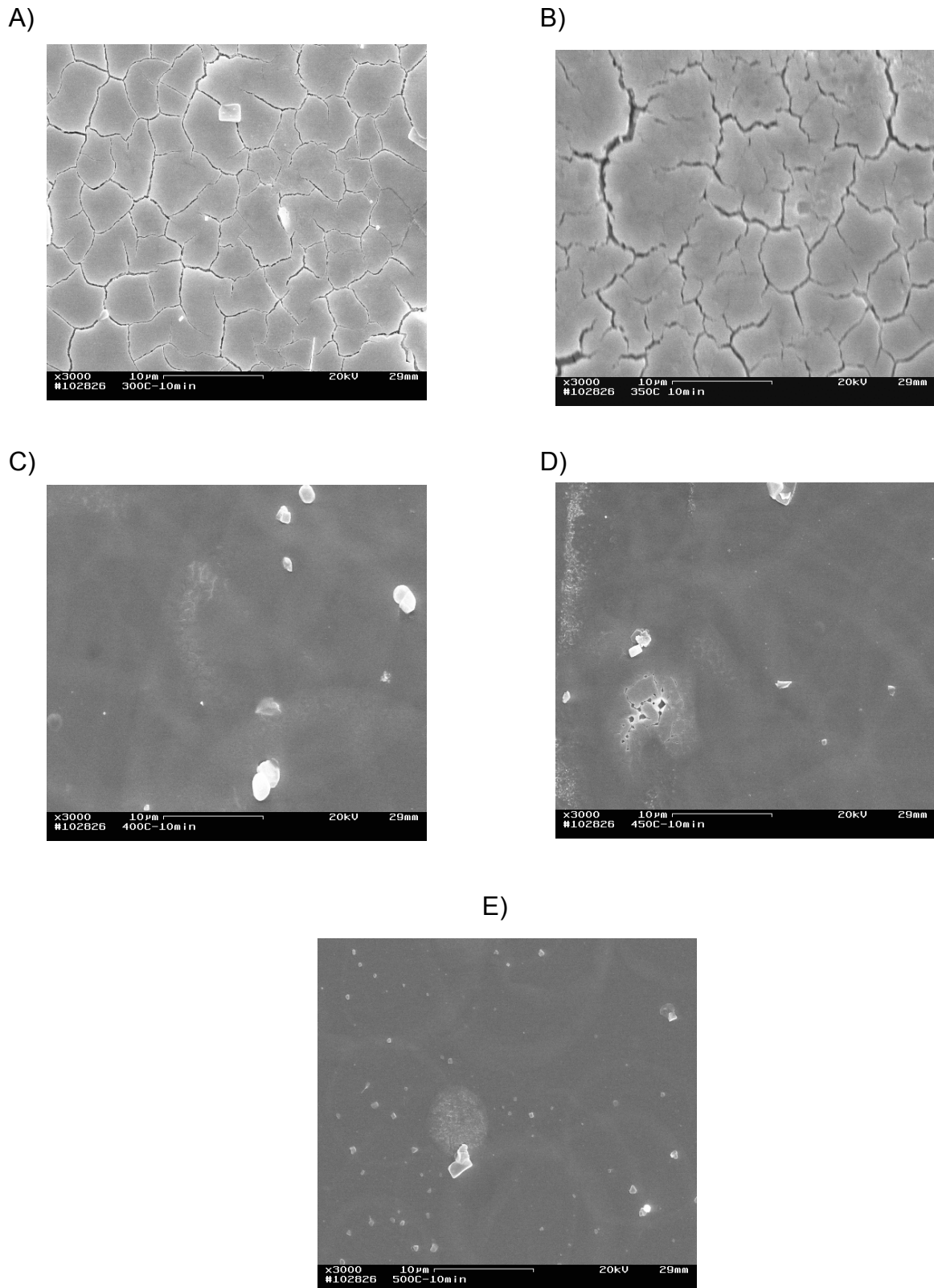


Figura (4.11) – As micrografias A), B), C), D) e E), obtidas por MEV, são de filmes finos de CeO₂ depositados por Spray-pirólise, durante 10 minutos, nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. O aumento usado foi de três mil vezes (3000x).

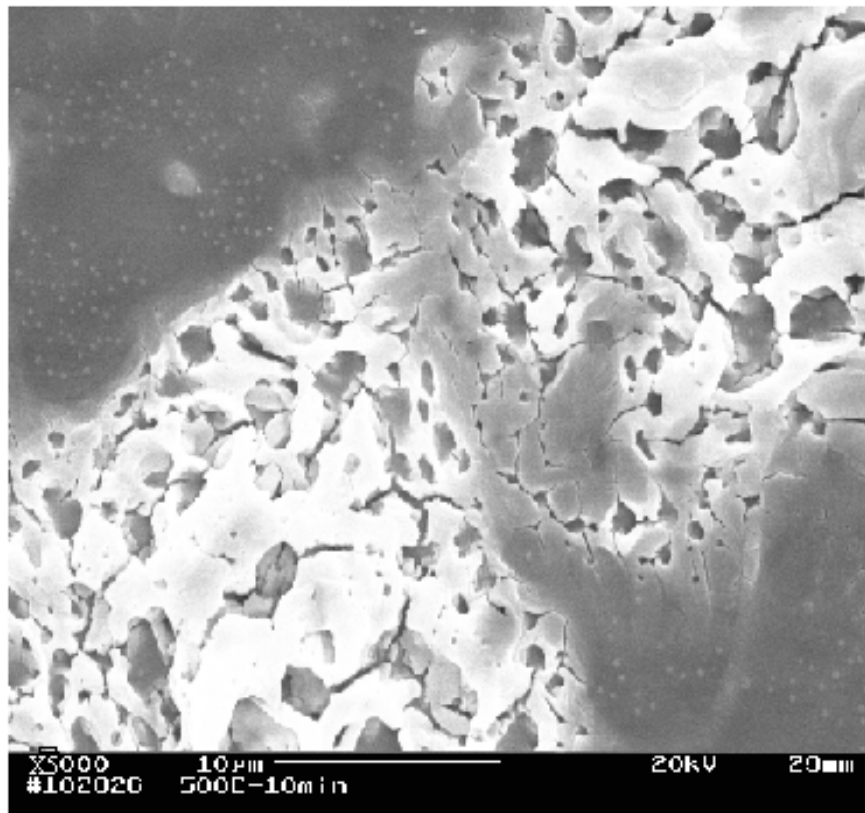


Figura (4.12) – Micrografia de um filme fino de CeO₂ depositado por Spray-pirólise a 500°C durante 10 minutos mostrando seus defeitos (aumento de 5000x).

Com o objetivo de melhor entender o efeito da temperatura, nos defeitos dos filmes, foi realizada uma comparação entre dois filmes depositados a 500°C durante dez minutos, sendo um termicamente tratado e outro não (ou seja, como depositado), e percebeu-se um aumento no número de defeitos após o tratamento térmico. Conforme pode ser visto na figura (4.13).

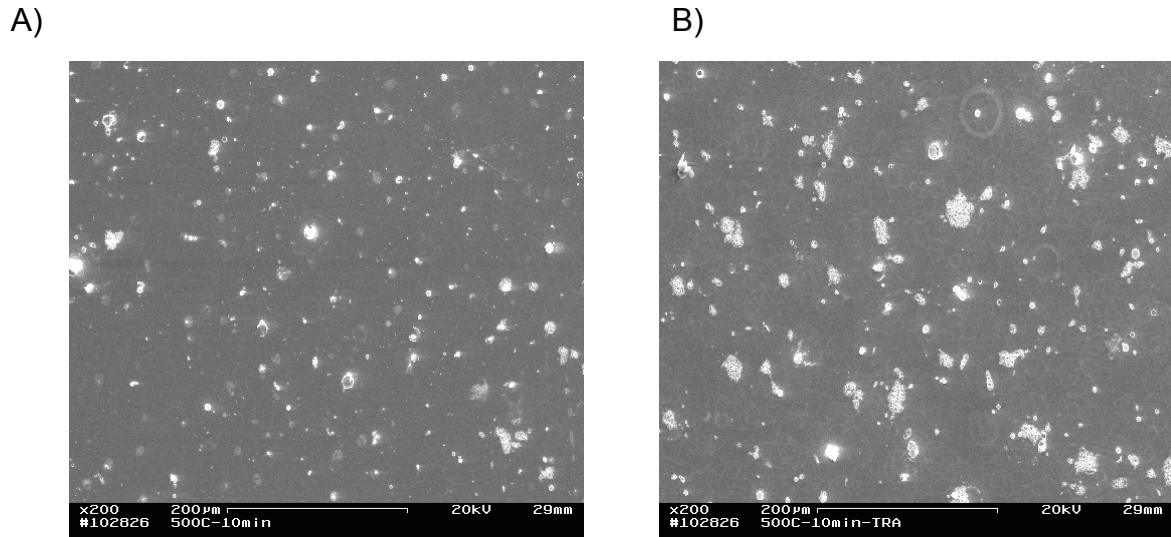


Figura (4.13) – Micrografias de filmes finos de CeO₂ depositados a 500°C durante 10min. A) Como depositados e B) Tratado a 500°C durante 1h (aumento de 200x).

Filmes depositados por tempos muito longos, até mesmo em temperaturas elevadas como 500°C, apresentaram um grande número de trincas, conforme pode ser visto na figura (4.14). Estas ocorrem provavelmente devido a tensões internas provocadas por descasamento térmico. Deve-se reparar que o número de trincas aumenta com o aumento do tempo de deposição. Um outro fato interessante é que na foto (A) o filme parece estar começando a sua formação de trincas.

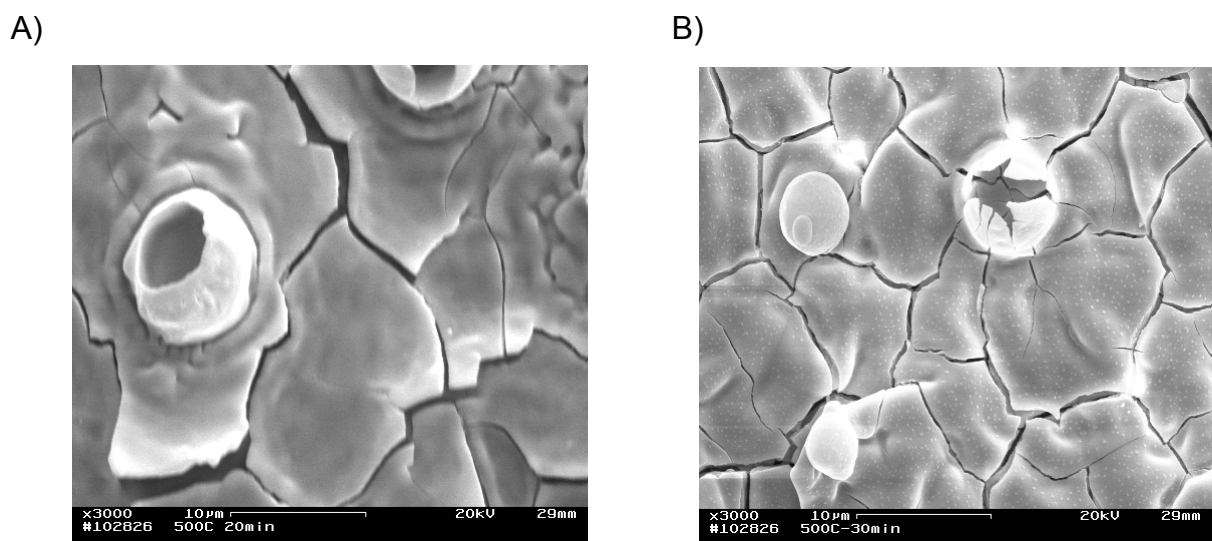


Figura (4.14) – Micrografias de filmes finos de CeO₂ depositados a 500°C durante 20 e 30 minutos, para as fotos A) e B), respectivamente (aumento de 3000x).

As espessuras dos filmes foram estimadas tirando-se uma foto da seção transversal dos mesmos, conforme pode ser visto na figura (4.15). O círculo em branco apresentado nesta figura mostra que o filme foi danificado durante o processo de preparação (polimento da secção transversal que foi analisada). O valor encontrado para a espessura de um filme depositado a 500°C, durante 30 minutos, foi de aproximadamente 1µm. Sendo assim, é provável que um filme depositado nas mesmas condições, durante dez minutos, apresente uma espessura de aproximadamente 330nm. Não foi possível medir a espessura de todos os filmes devido a grande dificuldade de preparação das amostras sem destruir o filme. E também devido a difícil visualização de contraste entre substrato e filme durante análise.

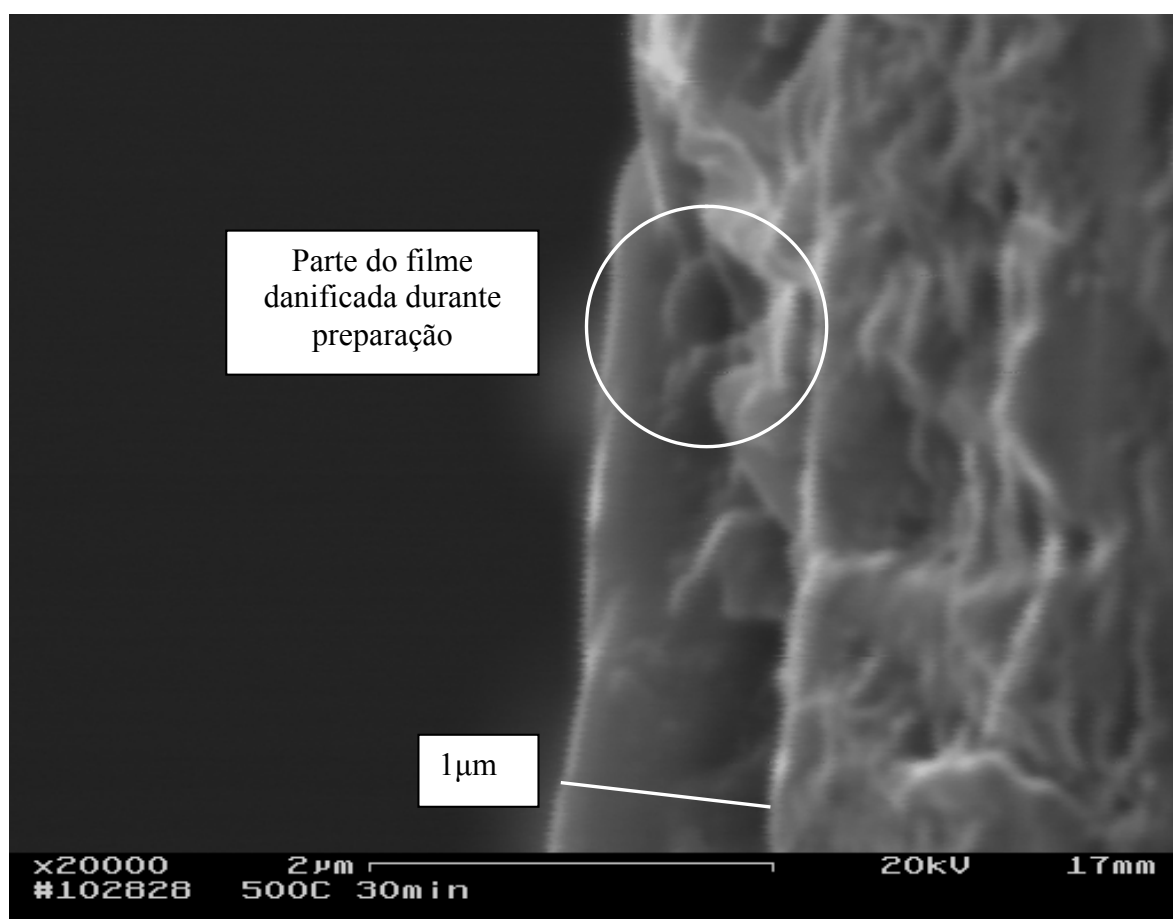


Figura (4.15) – Micrografia de secção transversal de um filme fino de CeO_2 depositado a 500°C durante 30 minutos. O filme foi produzido a partir de uma solução precursora de $\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com um fluxo de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M.

Ainda na micrografia (4.15) deve-se observar que o filme analisado apresenta um aspecto denso, contrariando os resultados apresentados por Elidrissi e colaboradores [2000], que encontraram filmes porosos quando utilizaram cloreto de cério hépta-hidratado ($\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como solução precursora, conforme apresentado no item 2.3.1 da revisão bibliográfica. O resultado encontrado é de interesse, pois filmes de CeO_2 podem ser utilizados como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido, sendo necessário que o mesmo seja denso.

Porém, deve-se ressaltar que filmes produzidos com alta taxa de deposição apresentam aspecto poroso, conforme pode ser visto na figura (4.16). Onde a micrografia apresentada refere-se a um filme depositado durante 10 minutos, com um fluxo de solução de 5 mL/min e uma concentração de 0,05 M. Tal fato permite dizer que a porosidade do filme pode ser controlada variando-se apenas os parâmetros de deposição, ou seja, controlando a taxa de deposição dos filmes.

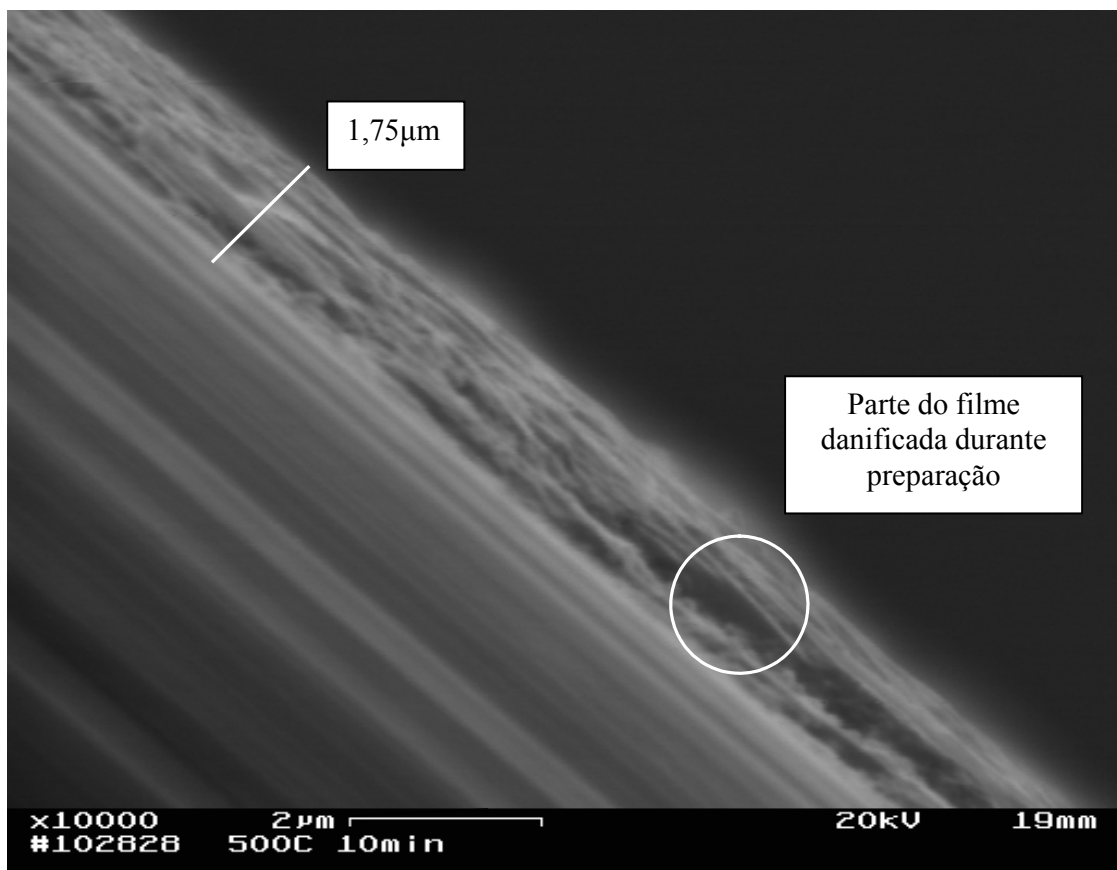


Figura (4.16) – Micrografia da secção transversal de um filme fino de CeO_2 depositado a 500°C durante 10 minutos. O filme foi produzido a partir de uma solução precursora de $\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com um fluxo de solução de 5 mL/min e uma concentração de 0,05 M.

Foi realizada também uma análise de composição do filme, utilizando-se a técnica EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) disponível no aparelho de MEV. O filme analisado foi um filme depositado a 350°C durante 10 minutos. Pode-se observar, por meio da figura (4.17), que os picos presentes são de cério, silício e ouro, provenientes do filme, substrato e metalização, respectivamente. A presença do silício provavelmente está relacionada à profundidade de penetração dos raios-X, onde a energia detectada correspondente à presença do mesmo no substrato.

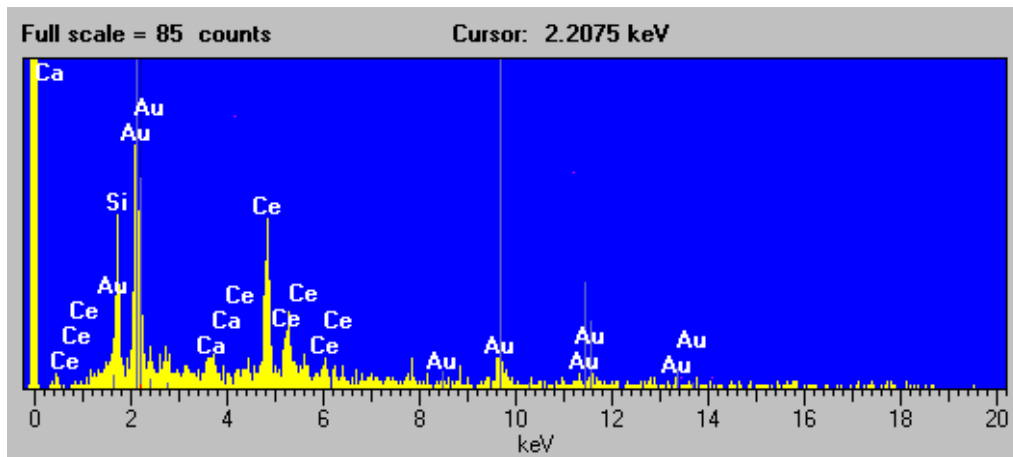


Figura (4.17) – Análise de EDX realizada a partir do MEV. O filme analisado foi depositado a 350°C.

As análises realizadas por difração de raios-X mostraram que todos os filmes apresentaram-se policristalinos, apresentando uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo fluorita. Os filmes apresentaram sua orientação preferencial alterada pela temperatura de deposição. Para temperaturas de 300 e 350°C a orientação preferencial foi a (111). Nos filmes depositados a 400°C, ambas as orientações, (111) e (200), apresentam-se com, aproximadamente, mesma intensidade. Já para os filmes depositados a 450° e 500°C a orientação preferencial de crescimento foi a (200), conforme pode ser visto na figura (4.18). A fase do CeO₂ foi verificada através dos arquivos JCDPS que se encontram no anexo I. O parâmetro de rede encontrado para os filmes foi de 0,542 nm, o qual está em bom acordo com os valores encontrados na literatura.

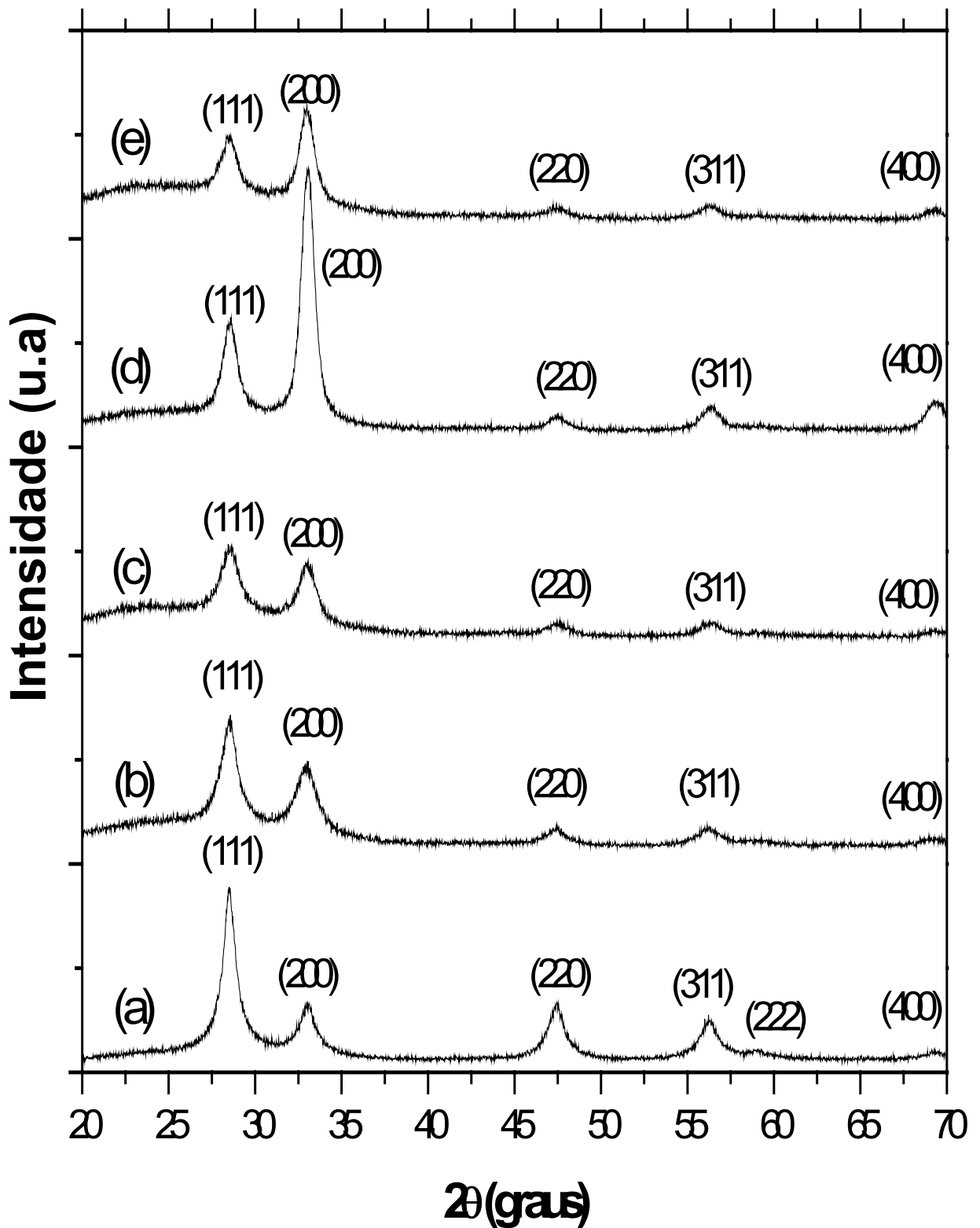


Figura (4.18) – Os difratogramas de raios-X (a), (b), (c), (d), e (e) são para filmes finos de CeO₂ depositados por Spray-pirólise a 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. Os filmes foram depositados durante 10min utilizando-se um fluxo de solução de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M.

Pode-se observar por meio da figura (4.18) que, inicialmente, a intensidade dos picos apresentados pelos difratogramas diminui com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Isso provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos. Porém, os filmes depositados na temperatura de 450°C apresentam uma maior intensidade nos picos que os demais, ocorrendo, provavelmente, uma melhor qualidade estrutural do mesmo. O fato de o filme ser depositado em uma temperatura mais elevada, ajuda a justificar o aumento na intensidade dos picos. Contudo, os filmes depositados a 500°C durante 10 minutos apresentaram picos com menor intensidade que o apresentados para filmes depositados a 450°C. Tal fato é novamente explicado pela menor espessura apresentada pelos filmes depositados em temperaturas mais elevadas.

Na figura (4.19) é feita uma comparação dos difratogramas para filmes depositados a 450 e 500°C. Esta figura mostra como a intensidade dos picos é fortemente afetada pela espessura dos filmes.

O tamanho dos cristalitos apresentados para os filmes foi calculado a partir da fórmula de Sherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})}$$

Onde k é uma constante, relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material, cujo valor adotado foi de 0,9 conforme encontrado na literatura, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B é a largura de pico a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg. Os valores encontrados para o tamanho de cristalitos foi 9, 7, 6, 9 e 7 nm para filmes depositados durante dez minutos a 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente. Os filmes depositados a 500°C durante trinta minutos apresentaram tamanho de cristalitos de 13 nm.

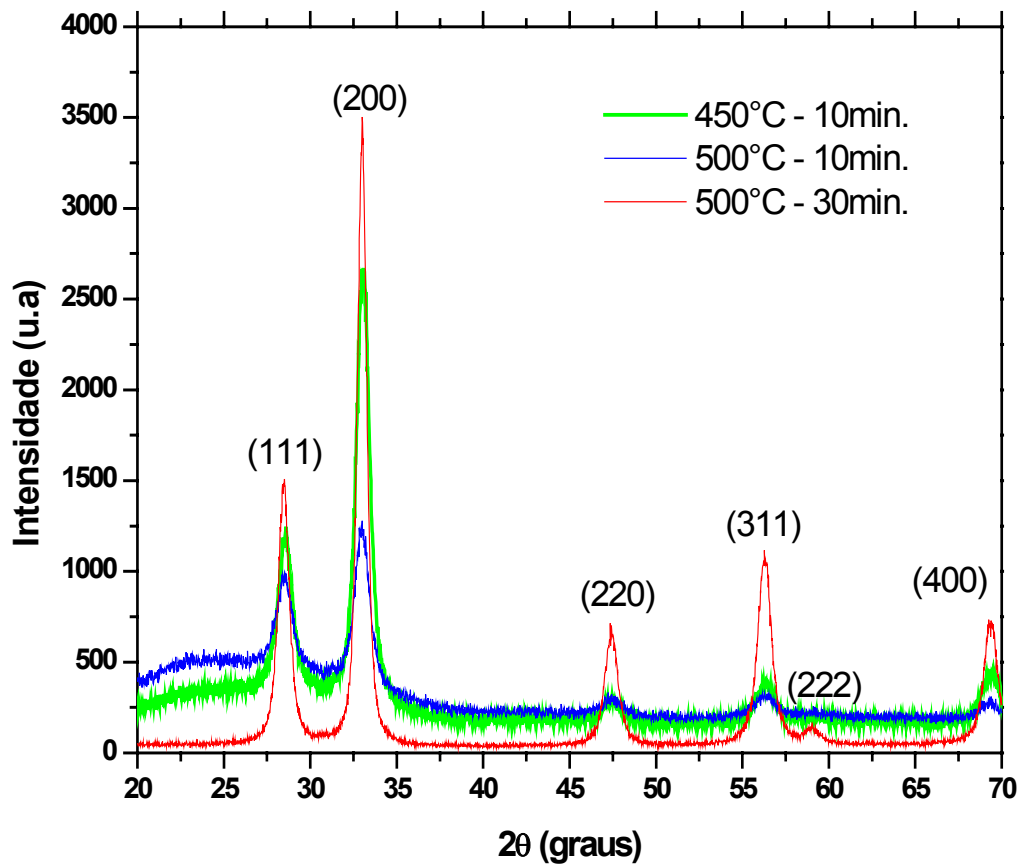


Figura (4.19) – Difratomogramas de filmes finos de CeO₂ depositados por Spray-pirólise a 450°C(—) durante dez minutos, 500°C(—) durante dez minutos e a 500°C(—) durante trinta minutos. Os filmes foram depositados utilizando-se um fluxo de solução de 2 mL/min e uma concentração de 0,025 M.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 – Conclusões

Conclui-se que as propriedades dos filmes são fortemente afetadas pelos parâmetros de deposição. Podendo-se, então, obter filmes com diferentes características variando-se apenas as condições de síntese dos mesmos.

- A transmitância dos filmes é afetada por ambos, temperatura e tempo de deposição dos mesmos. Com o aumento da temperatura de deposição a transmitância dos filmes aumenta, ocorrendo comportamento inverso quando o tempo de deposição é aumentado. Podendo-se concluir, assim, que até mesmo filmes depositados em baixas temperaturas podem apresentar altos valores de transmitância, desde que sejam depositados em menores intervalos de tempo;
- Inicialmente a “cristalinidade” dos filmes diminui com o aumento da temperatura de deposição. Isso quando os filmes são depositados entre 300 e 400°C. Os filmes depositados a 450°C apresentam picos mais intensos que os demais filmes. Acredita-se que tal fato está relacionado a uma maior espessura apresentada por este filme (exceção), devido a um erro experimental, pois os filmes depositados em temperaturas de 500°C apresentaram picos menos intensos que os depositados a 450°C. Os filmes apresentam também uma alteração na direção preferencial de crescimento dos grãos, sua orientação preferencial passa de (111) para (200), quando os mesmos são depositados em temperaturas maiores que 450°C;
- Os filmes podem apresentar trincas, cuja observação depende da temperatura e do tempo de deposição. Para filmes depositados durante 10 minutos nas temperaturas de 300 e 350°C são observadas inúmeras trincas, que desaparecem para os filmes depositados entre 400 e 500°C. Para filmes depositados durante grandes intervalos de tempo as trincas voltam a surgir, mesmo quando esses filmes são depositados em temperaturas mais elevadas como 500°C;
- A porosidade dos filmes é aparentemente afetada pela taxa de deposição dos mesmos. Apresentando forte dependência com a concentração e fluxo da

solução precursora. Filmes depositados a partir de soluções com 0,05M de concentração e fluxo de 5 mL/min apresentaram aspecto poroso. Contudo os filmes preparados utilizando-se uma solução com concentração de 0,025M e fluxo de 2 mL/min apresentaram um aspecto denso. Deve-se ressaltar que este resultado representa um avanço na área de preparação de filmes de CeO_2 por Spray-pirólise utilizando-se o $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como material precursor;

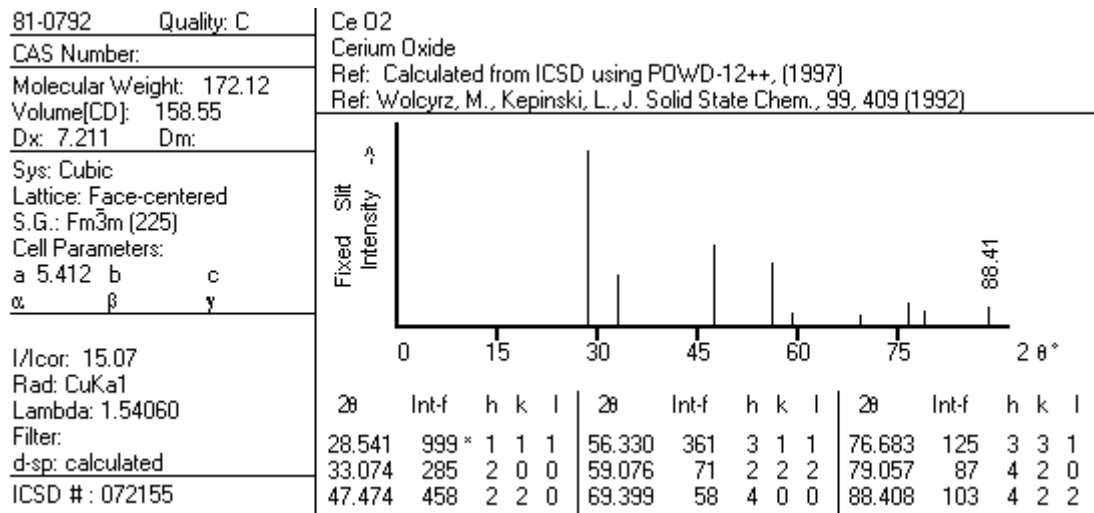
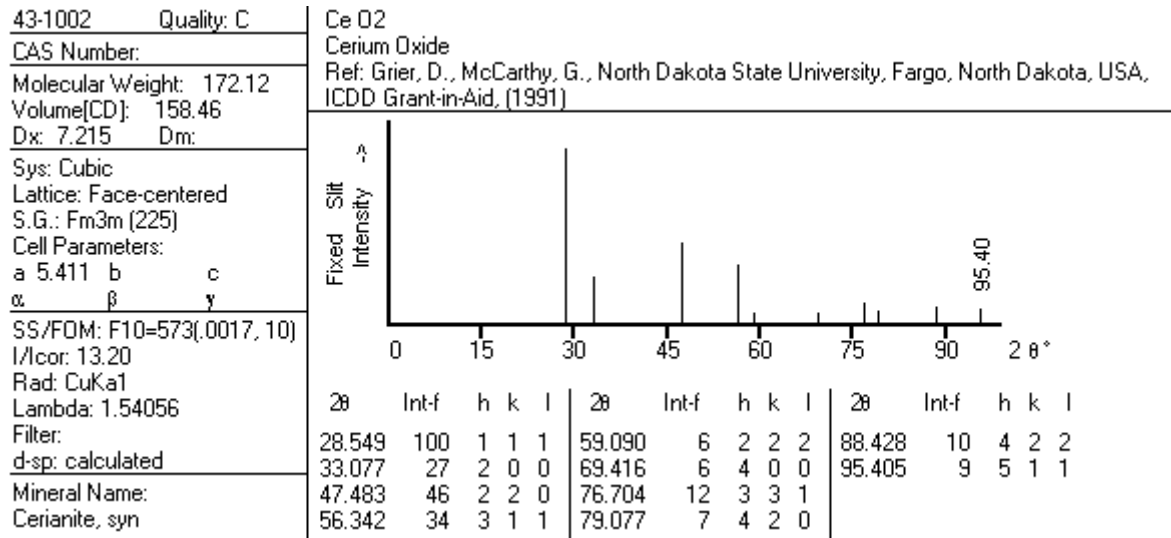
- A variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida e a energia de ativação dos filmes são pouco afetadas pela temperatura de deposição dos mesmos. O tratamento térmico também teve pouca influência nestas propriedades elétricas dos filmes, talvez devido à baixa temperatura e o pequeno intervalo de tempo utilizado;
- O tratamento térmico afeta a morfologia de superfície dos filmes. Com o tratamento térmico o número de defeitos apresentados pelo filme tende a aumentar;
- Os filmes possuem potencial para serem aplicados em dispositivos que necessitem de alta transmitância ótica, pois apresentam transmitância de até 90% na região do visível e próximo ao infravermelho;
- Os filmes apresentam potencial para serem empregados em eletrólitos em pilhas a combustível depois de devida dopagem, pois possuem baixa energia de ativação para o processo de condução elétrica. Além disso, os filmes apresentam aspecto denso, o que também é necessário para tal aplicação.

5.2 – Sugestões para continuação desse trabalho:

- Verificar o grau de densificação dos filmes depositados;
- Realizar medidas de voltametria cíclica nos filmes. Com o objetivo de verificar a capacidade que os filmes têm de permitir que grandes quantidades de cargas sejam injetadas e extraídas. Verificando possíveis aplicações dos mesmos em dispositivos eletrocrômicos;
- Depositar filmes de óxido de cério dopados com materiais como o gadolínio que possibilitem o aumento da condutividade elétrica do mesmo. Uma vez que filmes de óxido de cério têm sido empregados como eletrólitos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido (PaCOS).

ANEXO I

Padrões de difratogramas do Óxido de Cério (CeO₂):



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Addou, M., El Idrissi, B., Outzourhit, A., Regragui, M., Bougrine, A., Kachoune, A. (2001), “Sprayed CeO₂ thin films for electrochromic applications”, *Solar Energy Materials e Solar Cells* 69, 1 – 8.
- Appel, L. G. (1995), “Caracterização do sistema Ce/Al com diferentes precursores”. Tese de Doutorado. Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ.
- Arbillá, G., Correa S. M. e Carvalho M. S. (1996) - *Ciência Hoje* vol. 21, no 122.
- Bueno, M. R. and Martinez-Duart J. M. (1997), “Optical and Structural characterization of r.f. sputtered CeO₂ thin films”. *Journal of Materials Science* vol. 32, 1861 – 1865.
- Buchanan, R. C. (1991), “Ceramic Materials for Electronics: processing, properties, and applications.” 2^a edição, *New York: Marcel Dekker Inc.*, 1 – 67.
- Callister, W. D. (1997), “Materials Science and Engineering an Introduction”, fourth edition, Wiley.
- Carvalho Jr., E. (1999), “Filmes Finos de CeO₂ Depositados por Spray-pirólise em Substratos Diversos”, Projeto de Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF.
- Czerwinski, F. and Szpunar J. A. (1997), “The Nanocrystalline Ceria Sol-Gel Coatings for High Temperature Applications.” *Journal of Sol-Gel and Technology* vol. 9, 103 – 114.
- Chiodelli, G., Malavasi, L., Massarotti, V., Mustarelli, P., Quartarone, E. (2005), “Synthesis and characterization of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-y} polycrystalline and thin film materials” *Solid State Ionics* vol. 176, 155 – 15012.

-
- Dias, C. A. C. M. (2004), "Aplicação de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro como Óxido Condutor Transparente" Projeto de Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 73p.
 - Duverger, A. R., Salvador A. R. R., Sanchez M. P. H., Sánchez M. F. G. and Gattorno G. R. (1997), "CeO₂ thin films by flash evaporation" *Solid State Ionics* vol. 96, 89 – 93.
 - Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Monty, C., Bougrine, A., Kachouane, A. (2000), "Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 379, pp. 23 – 27.
 - Hirai, T., Teramoto K., Koike H., Naghashima K. and Tarui Y. (1997), "Initial Stage and Growth Process of Ceria, Yttria-Stabilized-Zirconia and Ceria-Zirconia Mixture Thin films on Si(100) Surfaces." *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 36, 5253 – 5258.
 - Konstantinov, K., Stambolova, I., Peshev, P., Darriet, B., Vassilev, S. (2000), "Preparation of ceria films by spray pyrolysis method", *International Journal of Inorganic Materials* 2, 277 – 280.
 - Korotcenkov, G., Brinzari, V., Schwank, J., Dibattista, M., Vasiiev, A. (2001), "Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", *Sensors and Actuators B* 77, 244 – 252.
 - Logothetidis, S., Patsalas, P., Evangelou, E. K., Konofaos, N., Tsiaoussis, I., Frangis, N. (2004), " Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films", *Materials Science and Engineering B*, 109, pp. 69 – 73.
 - Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003), "Filmes de Titânio-Silício Preparados por Spin e Dip-Coating", *Química Nova* vol. 26. No. 5, 674 – 677.

-
- Namai, Y., Fukui, K., Iwasawa, Y. (2003), “Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO₂ (111) surfaces” *Catalysis today* 85, 79 – 81.
 - Ohring, M. (1991), “The Materials Science of Thin Films.” vol. 3 e 4, 79 – 177. Academic Press, Inc.
 - Perednis, D., Gauckler, L. J. (2004), “Solid oxide fuel with electrolytes prepared via spray pyrolysis”, *Solid State Ionics* vol. 166, 229 – 239.
 - Porqueras, I., Person, C., Corbella, C., Vives, M., Pinyol, A., Bertrán, E. (2003), “Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films”, *Solid State Ionics*, 165, pp. 131 – 137.
 - Regragui, M., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J. C., Idrissi, E. E. (2000), “Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films”, *Thin Solid Films* 358, pp. 40 – 45.
 - Skofic, I. K., Sturm, S., Ceh, M., Bukovec, N. (2002), “CeO₂ thin films by sol-gel deposition and annealed in air or argon”, *Thin Solid Films* 422, 170 – 175.
 - Tsai, W. C. and Tseng, T. Y. (1997), “Structural and electrical properties of cerium dioxide films grown by RF magnetron sputtering” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 8, pp. 313 – 320.
 - Viana, C. C. B. (2001), “Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de Alumina dopados com Cério depositados por Spray-Pirólise”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 71p.
 - Wang, C. C., Akbar S. A., Chen W. and Patton V. D. (1995), “Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides”. *Journal of Materials Science* 30, 1627 – 1641.

- Wang, S., Wang, W., Zuo, J., Qian, Y. (2001), “Study of Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, 68, pp. 246 – 248.
- [www.tungsten.com/ebeam.gif] – 20/09/2004
- [www.tzm.de/.../aufbautechnik/sputtern.htm] – 20/09/2004
- Zhang, T. S., Ma, J., Chan, S. H., Kilner, J. A. (2005), “Grain boundary conduction of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of loading sintering temperature”, *Solid State Ionics* 176, 377 – 384.
- Zoppi, R. A., Morteau, N. H. R. (2000), “Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrcrômico”, *Química Nova*, 23, No 6, pp. 727 – 732.